

Preliminary communication

DIMETHYLSULFOXONIUMMETHYLID ALS LIGAND IN METALL-CARBONYLKOMPLEXEN

LOTHAR WEBER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)

(Eingegangen den 24. November 1975)

Summary

From the reaction of $(\text{THF})\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) with $(\text{CH}_3)_2\text{S}(=\text{O})\text{CH}_2$ in THF one obtains yellow complexes of the composition $(\text{CH}_3)_2\text{S}(=\text{O})\text{CH}_2\text{M}(\text{CO})_5$. Their chemical and spectroscopic properties are described.

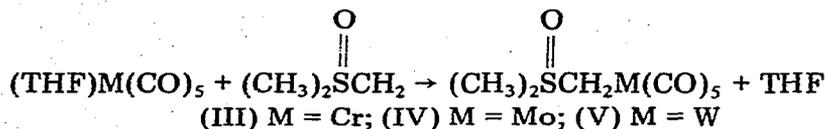
Die Ligandeneigenschaften von Phosphoniumyliden wurden in den letzten Jahren eingehend studiert und beschrieben [2-9]. Ebenso sind Stickstoffylid- [10,11]. und Arsoniumylidkomplexe [12] bekannt. Die Wechselwirkung von Sulfoniumyliden mit Übergangsmetallverbindungen fand dagegen in weit geringerem Masse Interesse. So beschränken sich Informationen über Sulfoniumylid-Übergangsmetallkomplexe hauptsächlich auf die Metalle Palladium(II) und Platin(II) [13-15]. Reaktionen von Sulfoniumyliden mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liefern keine isolierbaren Ylidkomplexe [16]. Bei der Umsetzung von Dimethylsulfoniumphenacylid mit 7-Norbornadienon-tricarbonyl Eisen(0) greift das Ylid lediglich die Carbonylgruppe des Liganden unter Bildung von 7-Benzomethylen-7,8-epoxynorbornadien-tricarbonyl Eisen(0) an [17].

Als Sulfoniumylidkomplexe von Metallcarbonylen wurden bisher lediglich die Verbindungen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)_2]\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) erwähnt [18].

Diese Mitteilung beschreibt Darstellung und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen $\text{LM}(\text{CO})_5$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{S}(=\text{O})\text{CH}_2$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

Dimethylsulfoxoniummethylid (I) wurde salzfrei nach Corey und Chaykovsky aus Trimethylsulfoxoniumchlorid (II) und NaH in THF dargestellt [1].

Durch Umsetzung von Verbindungen des Typs $(\text{THF})\text{M}(\text{CO})_5$ mit dem Ylid in THF bei Raumtemperatur werden die monosubstituierten Komplexe in Ausbeuten von 57-75% erhalten.



Die Verbindungen III-V sind hellgelbe kristalline Substanzen, die sich in polaren Lösungsmitteln wie THF und Acetonitril ohne nennenswerte Zersetzung lösen. Im festen Zustand sind sie gegenüber Oxidation und Hydrolyse wesentlich stabiler als das freie Ylid. Der monomere Charakter der Verbindungen III-V wird massenspektroskopisch durch die entsprechenden Molekularpeaks nachwiesen. In Tabelle 1 sind die IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen III-V zusammengefasst.

TABELLE 1

 $\nu(\text{CO})$ STRECKSCHWINGUNGEN DER YLIDKOMPLEXE

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) (lokale Symmetrie C_{2v})			Phase
	A^1_1	E	A^2_1	
III	2052s	1918sst	1886st	THF Lösung
IV	2060s	1921sst	1889st	THF Lösung
V	2056s	1912sst	1884st	THF Lösung

Die IR-Spektren von III-V weisen in einer Nujolverreibung im $\nu(\text{CO})$ Bereich fünf Banden auf, die für Komplex III bei ν 2050s-m, 1962m, 1914st, 1862st cm^{-1} liegen. Die entsprechenden Absorptionen in dem Molybdän und Wolframkomplex sind sehr ähnlich. Dass es sich bei der hohen Bandenzahl um Festkörpereffekte handelt, zeigen die Lösungsspektren in THF wie in Acetonitril, die die drei erlaubten Banden der lokalen C_{2v} -Symmetrie zeigen.

Die $\nu(\text{SO})$ Streckschwingung erscheint in den Verbindungen III-V als starke Bande bei 1192 cm^{-1} . Die entsprechende Bande liegt im freien Ylid bei 1135 cm^{-1} , im Trimethylsulfoxoniumjodid bei 1228 cm^{-1} . Dass die $\nu(\text{SO})$ Bande in den Komplexen zwischen denen des Trimethylsulfoxoniumions und des freien Ylids erscheint, ist im Einklang mit der Beobachtung der $\nu(\text{CO})$ Bande in $[\text{PhC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$ (1680 cm^{-1}), *trans*- $[\text{PhC}(=\text{O})\text{CHS}(\text{CH}_3)_2]_2\text{PdCl}_2$ (1630 cm^{-1}) und $\text{PhC}(=\text{O})\text{CHS}(\text{CH}_3)_2$ (1508 cm^{-1}) [13].

Die langwellige Verschiebung der Metallcarbonylschwingungen

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR}$ -DATEN (in ppm, interner TMS Standard) DES TRIMETHYLSULFOXONIUMIONS, DIMETHYLSULFOXONIUMMETHYLIDS UND DER KOMPLEXE III-V

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	Lösungsmittel
$[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]\text{Cl}$	3.85s	—	Acetonitril- d_3
$(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2$	3.14 (6H)	1.70s (2H)	Dioxan [1]
III	3.41s (6H)	2.10s (2H)	THF- d_6
IV	3.39s (6H)	2.32 (2H)	THF- d_6
V	3.41s (6H)	2.61 (2H)	THF- d_6

charakterisiert das Dimethylsulfoxoniummethyloid als σ -Donorliganden ohne wesentliche Rückbindungsfähigkeiten ähnlich den Phosphoryliden [6,8].

Tabelle 2 stellt die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe, des freien Ylids und des Trimethylsulfoxoniumchlorids dar.

Aus der Zahl, Lage und Multiplizität der Protonensignale lässt sich entnehmen, dass der Ylidligand in der Koordinationssphäre des Metalls intakt geblieben ist und nicht etwa Umlagerungen erlitten hat [5].

Präparative Vorschrift

Alle Versuche und Spektrenaufnahmen wurden unter N_2 Schutzgas durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel sind N_2 -gesättigt und frisch destilliert. IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 457, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren an einem Varian T 60 registriert. Zur Aufnahme der Massenspektren stand ein Varian CH7 zur Verfügung.



Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{W}(\text{CO})_5$

2.00 g (5.67 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$, gelöst in 200 ml absolutem THF werden mit UV-Licht bei 15°C bestrahlt. Dabei wird ein langsamer N_2 -Strom durch die Lösung geleitet. Nach 7 h Bestrahlungsdauer werden 10 ml einer 0.55 M Lösung von $\text{CH}_2\text{S}(\text{=O})(\text{CH}_3)_2$ in THF zu der Metallcarbonyllösung pipettiert, man rührt 16 h bei Raumtemperatur und filtert danach vom braunen flockigen Niederschlag (0.248 g) ab. (Die klare gelbe Lösung wird im Ölvakuum zur Trockne eingeeengt, restliches Hexacarbonyl bei Raumtemperatur während einer Stunde absublimiert). Der gelbe feste Rückstand wird aus 50 ml THF/Petroläther 1:4 umkristallisiert. Ausbeute 1.34 g (58.6% d. Th.) $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{=O})\text{CH}_2\text{W}(\text{CO})_5$. (Gef.: C, 23.17; H, 1.64. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{SW}$ ber.: C, 23.09; H, 1.94%. Molekulargewicht (massenspektroskopisch) gef.: 415.9; ber.: 416.06). Die Darstellung der Komplexe III und IV erfolgt analog.



$(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ (III)

Ausbeute 74.8% d. Th. (Gef.: C, 34.07; H, 2.91. $\text{C}_8\text{H}_8\text{CrO}_6\text{S}$ ber.: C, 33.81; H, 2.84%. Molekulargewicht (massenspektroskopisch) gef.: 284.1; ber.: 284.20).



$(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$ (IV)

Ausbeute 57.6% d. Th. (Gef.: C, 29.55; H, 2.61. $\text{C}_8\text{H}_8\text{MoO}_6\text{S}$ ber.: C, 29.28; H, 2.46%. Molekulargewicht (massenspektroskopisch) gef.: 328.9; ber.: 328.15).

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Schmid möchte ich für anregende Diskussionen, dem Fonds der Chemie für ein Liebig-Stipendium danken.

Literatur

- 1 E.J. Corey und M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1353.
- 2 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 62 und Zitate hierin.
- 3 W. Hieber, E. Winter und E. Schubert, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 3070.
- 4 H. Bock und H. tom Dieck, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 739.
- 5 F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E.G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, *Isr. J. Chem.*, 10 (1972) 293.
- 6 K.A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C35.
- 7(a) F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 679.
- 7(b) F.R. Kreissl und W.J. Held, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) C10.
- 8 E. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 229.
- 9 H. Nishiyama, K. Itoh und Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 129.
- 10 N.A. Bailey, R.D. Gilliard, M. Keeton, R. Mason und D.R. Russell, *Chem. Commun.*, (1966) 396.
- 11 F.R. Kreissl und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 183.
- 12 H. Schmidbaur und W. Richter, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2656.
- 13 P. Bravo, G. Fronza, G. Gaudiano und T.C. Ticozzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 103 (1973) 623; *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 143.
- 14 K. Itoh, H. Nishiyama und Y. Ishii, 7th Int. Conf. Organometal. Chem. Venice (Italy), 1975, S. 243.
- 151 H. Koezuka, G.E. Matsubayaski und T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 443; *ibid.*, 14 (1975) 253.
- 16 H. Alper und R.A. Partis, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 371.
- 17 J.M. Landesberg und J. Sieczkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 972.
- 18 V.N. Setkina, M.N. Nefedova, N.I. Pyshrograeva, Yu.D. Konolova, V.I. Zdanovich, A.Zh. Zhakaeva und D.N. Kursanov, 7th Int. Conf. Organometal. Chem. Venice (Italy), 1975, S. 181.