

Preliminary communication

CHALKOGENIDE ALS KOMPLEXLIGANDEN

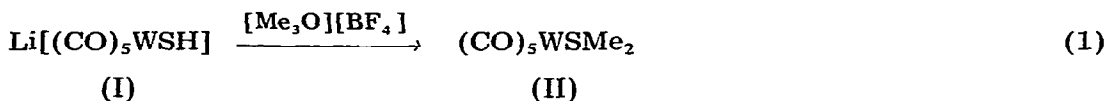
II*. REAKTIONEN DES SH-LIGANDEN IN $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{WSH}]$

M. HÖFLER*, H. HAUSMANN und H.A. HEIDELBERG

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 6, 5000 Köln 41 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. März 1981)

Vor kurzem konnte anhand einiger Reaktionen gezeigt werden, dass der SH-Ligand in $[(\text{CO})_5\text{WSH}]^-$ [1–3] nucleophile Eigenschaften besitzt [1,2]. Wir haben nun gefunden, dass in Abhängigkeit vom Elektrophil drei verschiedene Reaktionstypen beobachtet werden können. Mit starken Elektrophilen wie $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ bzw. Me_3SnCl bilden sich in z.T. guten Ausbeuten, unter Spaltung der SH-Bindung, die bekannten Komplexe II [3] und III [4] (Gl. 1 und 2).

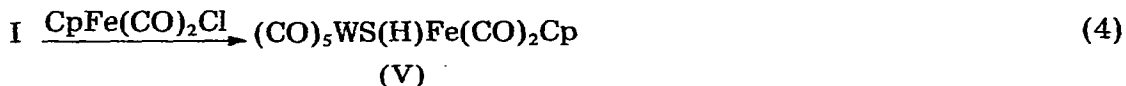


Bei der Umsetzung von I mit PPh_2Cl erhält man infolge einer H-Wanderung das auch auf anderem Wege [5] zugängliche IV (Gl. 3).



Der dritte Reaktionstyp wird bei der Umsetzung mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ verwirklicht. Hier wird unter LiCl -Abscheidung der $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Rest an den Schwefel gebunden, wobei die SH-Bindung intakt bleibt (Gl. 4). Diese Reaktion eröffnet zugleich einen Weg zur Darstellung SH-verbrückter Zweikernkomplexe, die mit den bisherigen Methoden [6] nicht zugänglich sind.

*I. Mitteilung siehe Ref. 1.



Die auf den ersten Blick recht unterschiedlichen Reaktionsweisen lassen sich einfach erklären, wenn man davon ausgeht, dass der erste Schritt jeweils im Angriff von $[(\text{CO})_5\text{WSH}]^-$ auf das Elektrophil besteht. Dabei bilden sich zunächst die Komplexe $(\text{CO})_5\text{WSHR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{SnMe}_3, \text{PPh}_2, \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$). Das weitere Reaktionsverhalten wird von der Elektrophilie des Reaktanden bestimmt. Ist er ein schwaches Elektrophil wie $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl}$, so bleibt die Reaktion auf dieser Stufe stehen, andernfalls erfolgt, wie mit $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ und Me_3SnCl , ein weiterer Angriff, der zur Substitution des Wasserstoffatoms des SHR-Liganden führt. Im Falle der Umsetzung von I mit PPh_2Cl wird eine dementsprechende Weiterreaktion jedoch durch die Umlagerung von $(\text{CO})_5\text{WS(H)-PPh}_2$ in IV verhindert. Es ist anzunehmen, dass diese Protonenwanderung bereits simultan zur Cl^- -Eliminierung bei der Reaktion von I mit PPh_2Cl erfolgt. Die IR-, NMR- und Massenspektren der Verbindungen II–IV stimmen mit den Literaturangaben überein [3–5].

Das IR-Spektrum von V lässt sich additiv aus den charakteristischen Absorptionen der beiden Molekülhälften zusammensetzen. Für den W(CO)_5 -Teil werden entsprechend der niedrigen Symmetrie fünf Banden bei 2070w (A_1^2), 1977w (B_1), 1935s (E), 1925s (E) sowie 1915s (A_1^1) beobachtet. Die Absorptionen bei 2045m und 2010m cm^{-1} werden dem CpFe(CO)_2 -Rest zugeordnet (Spektrum in n-Pentan). Die eindeutige Festlegung einer SH-Schwingung war nicht möglich. Das Protonenspektrum von V zeigt zwei Singulets bei δ 3.9 (Cp) und -2.17 ppm (SH) (in Benzol- d_6 , rel. ext. TMS) mit einem Intensitätsverhältnis von 5/1. Damit ist das Vorhandensein der SH-Gruppe sichergestellt. Im 70-eV-Massenspektrum von V finden sich der Molekülpeak bei $m/e = 534$ sowie die CO-ärmeren Bruchstücke $M^+ - 2\text{CO}$ bis $M^+ - 7\text{CO}$.

Experimentelles

Sämtliche Versuche wurden in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren wasserfrei.

(1) *Lithium-[pentacarbonylmercaptopwolframat]* (I). Die Lösung von 5 g (14.2 mmol) W(CO)_6 in ca. 400 ml THF wird bei -15°C 6 h bestrahlt (vgl. Lit. [1]) und anschliessend mit einer Lösung von 0.5 g (10.88 mmol) Li_2S in 50 ml Methanol versetzt. Man lässt unter Rühren langsam auf 0°C erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Entfernen von unumgesetztem W(CO)_6 im Hochvakuum wird der Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen und die Lösung filtriert. Dieses Filtrat wird im folgenden weiterverwendet. Es enthält ca. 8.5 mmol $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{WSH}]$. IR (THF): $\nu(\text{CO})$: 2055w, 1906m, 1855s cm^{-1} .

(2) *Reaktionen von I mit Elektrophilen*. Zur Darstellung von II werden 50 ml der Lösung von I mit ca. 30 mmol $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Waschen mit Wasser wird der Ether abgezogen und der Rückstand an Silicagel chromatographiert.

Zur Synthese von III, IV und V werden jeweils 50 ml der Lösung von I bei -30°C (V) bzw. -80°C (III, IV) mit 12.2 mmol Me_3SnCl bzw. 6.4 mmol PPh_2Cl bzw. $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl}$ gelöst in ca. 50 ml Ether tropfenweise versetzt.

Unter Rühren lässt man die Reaktionslösung auf 0°C erwärmen und zieht dann bei dieser Temperatur das Solvens ab (bei V nach ca. 3 h).

Nach Extraktion mit auf 0°C vorgekühltem n-Pentan und Abkühlen des Extraktes auf ca. -80°C erhält man III und V analysenrein. Bei IV wird das Lösungsmittel bei -15°C im Vakuum entfernt. Die Ausbeute, bezogen auf $W(CO)_6$, beträgt bei II 20%, III 43%, IV 41% und V 45%.

Die Charakterisierung der Komplexe II-IV erfolgte anhand der IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Analysen. Die Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein [3-5,7].

V: Schwarze Kristalle, Zers.-P. 56°C; Molmasse (MS) $m/e = 534$ (M^+ ; ^{56}Fe ; ^{184}W); Gef.: C, 27.3; H, 1.4; Fe, 10.6; W, 34.8. $C_{12}H_6FeO_7SW$ ber.: C, 26.96; H, 1.12; Fe, 10.48; W, 34.45%.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten sowie Herrn Prof. Dr. Th. Kruck für grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

Literatur

- 1 H. Hausmann, M. Höfler, Th. Kruck und H. Zimmermann, Chem. Ber., 114 (1981) 975.
- 2 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 5604.
- 3 H. Herberhold und G. Süss, J. Chem. Res. M, (1977) 2720.
- 4 H. Schumann, O. Stelzer, R. Weis, R. Mohtachemie und R. Fischer, Chem. Ber., 106 (1973) 48.
- 5 E. Lindner und W.P. Meier, J. Organometal. Chem., 114 (1967) 67.
- 6 V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 3810.
- 7 R.D. Dombek und R.J. Angelici, Inorg. Chem., 15 (1976) 2403.