

## Preliminary communication

---

### CHALKOGENIDE ALS KOMPLEXLIGANDEN

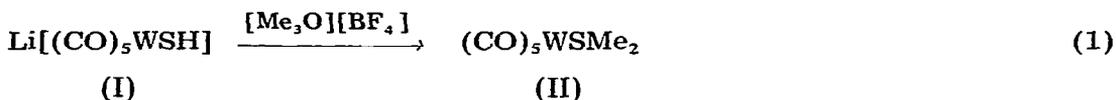
#### II\*. REAKTIONEN DES SH-LIGANDEN IN $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{WSH}]$

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.  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  bilden sich in z.T. guten Ausbeuten, unter Spaltung der SH-Bindung, die bekannten Komplexe II [3] und III [4] (Gl. 1 und 2).

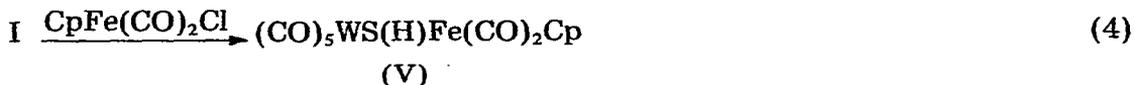


Bei der Umsetzung von I mit  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  erhält man infolge einer H-Wanderung das auch auf anderem Wege [5] zugängliche IV (Gl. 3).



Der dritte Reaktionstyp wird bei der Umsetzung mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  verwirklicht. Hier wird unter  $\text{LiCl}$ -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  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , ein weiterer Angriff, der zur Substitution des Wasserstoffatoms des SHR-Liganden führt. Im Falle der Umsetzung von I mit  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  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  $\text{Cl}^-$ -Eliminierung bei der Reaktion von I mit  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  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  $\text{W(CO)}_5$ -Teil werden entsprechend der niedrigen Symmetrie fünf Banden bei 2070w ( $\text{A}_1^2$ ), 1977w ( $\text{B}_1$ ), 1935s (E), 1925s (E) sowie 1915s ( $\text{A}_1^1$ ) beobachtet. Die Absorptionen bei 2045m und 2010m  $\text{cm}^{-1}$  werden dem  $\text{CpFe(CO)}_2$ -Rest zugeordnet (Spektrum in n-Pentan). Die eindeutige Festlegung einer SH-Schwingung war nicht möglich. Das Protonenspektrum von V zeigt zwei Singulets bei  $\delta$  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  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren wasserfrei.

(1) *Lithium-[pentacarbonylmercaptopwolframat]* (I). Die Lösung von 5 g (14.2 mmol)  $\text{W(CO)}_6$  in ca. 400 ml THF wird bei  $-15^\circ\text{C}$  6 h bestrahlt (vgl. Lit. [1]) und anschliessend mit einer Lösung von 0.5 g (10.88 mmol)  $\text{Li}_2\text{S}$  in 50 ml Methanol versetzt. Man lässt unter Rühren langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Entfernen von unumgesetztem  $\text{W(CO)}_6$  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  $\text{cm}^{-1}$ .

(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  $-30^\circ\text{C}$  (V) bzw.  $-80^\circ\text{C}$  (III, IV) mit 12.2 mmol  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  bzw. 6.4 mmol  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  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.