

Preliminary communication

THIOKETON-KOMPLEXE DURCH INSERTION VON ELEMENTAREM SCHWEFEL IN DIE METALL-CARBENKOHLENSTOFF-BINDUNG

HELMUT FISCHER*

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

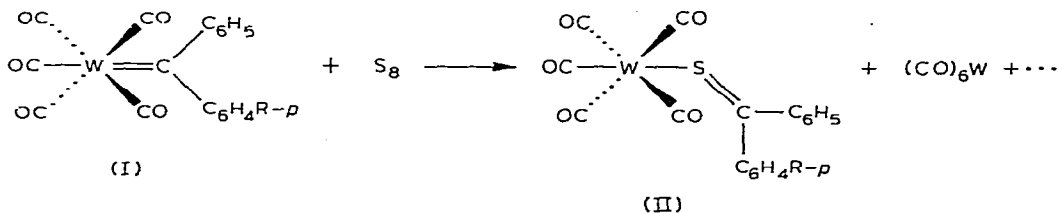
(Eingegangen den 29. Juli 1981)

Summary

(Arylphenylcarbene)pentacarbonyl tungsten complexes, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{C}_6\text{H}_5]$ react with elemental sulfur with insertion of one sulfur atom into the metal-carbene bond to give (arylphenylthioketone)pentacarbonyl tungsten complexes.

Carben-Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{C}_6\text{H}_5]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}, \text{H}, \text{Br}, \text{CF}_3$) (I) reagieren mit Organylisothiocyanaten, $\text{R}'\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) unter Insertion des Schwefels in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung und Bildung von Thioketon-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{C}_6\text{H}_5]$ (II) [1]. Die gleichen Verbindungen II sind nun prinzipiell auch durch Umsetzung der Komplexe I mit elementarem Schwefel zugänglich.

Rührt man Lösungen der Komplexe Ia–Ic mit einer Suspension von Schwefel in Pentan so beobachtet man bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 bis 15 Stunden eine Verfärbung der ursprünglich roten Lösung nach blau-violett. Nach Chromatographie und mehrmaliger Umkristallisation aus Pentan erhält man schliesslich IIa–IIc in reiner Form.



a: R = OCH₃ ; b: R = H ; c: R = CF₃.

Schneller als in Pentan reagieren Ia–Ic mit S₈ in Schwefelkohlenstoff, da elementarer Schwefel in CS₂ wesentlich besser löslich ist als in Pentan. Auch das Solvens CS₂ vermag als Schwefellieferant zu fungieren. In Lösungen von Ia–Ic in CS₂ lässt sich die Bildung von IIa–IIc spektroskopisch nachweisen, allerdings reagieren die Komplexe I mit CS₂ wesentlich langsamer als mit S₈. Die Identifikation der Verbindungen II erfolgt i.a. durch spektroskopischen Vergleich mit auf anderem Weg dargestellten Ia [1,2], Ib [1–3] bzw. Ic [1].

Die Bildung der Thioketon-Komplexe II bei der Umsetzung von Ia–Ic mit S₈ liefert wertvolle Hinweise für das Verständnis des Ablaufs der Reaktionen von (CO)₅Cr[C(*p*-C₆H₄R)OCH₃] (R = H, Cl, Me, OMe) mit O₂, S₈ bzw. Se_x, bei denen als Reaktionsprodukte die entsprechenden substituierten Benzoessäuremethylester bzw. Thio- oder Selenobenzoessäure-*O*-methylester isoliert wurden [4]. Auch hier dürfte zunächst eine Einschlebung von X = O, S oder Se in die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung erfolgen. Die dabei gebildeten, über X gebundenen Ester-Komplexe sollten jedoch unter den angewandten Reaktionsbedingungen (siedendes Hexan, Dioxan oder Ether) instabil sein und unter Spaltung der Cr–X-Bindung zerfallen.

Ein Versuch, in Umkehrung der Bildung von IIb aus Ib und S₈ den Komplex Ib durch Entschwefelung (auf photochemischem Weg bzw. mit PPh₃) von IIb darzustellen war erfolglos [3a].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und stickstoffgesättigt. Stellvertretend für die Umsetzung von Ia–Ic mit S₈ sei diejenige von Ia mit Schwefel beschrieben.

*Pentacarbonyl[(*p*-methoxyphenyl)(phenyl)thioketon]wolfram (IIa)*. 502 mg (0.965 mmol) (CO)₅W[C(*p*-C₆H₄OCH₃)C₆H₅] (Ia) und 174 mg (5.43 mmol) S₈ in 10 ml Pentan werden bei Raumtemperatur 15 h gerührt. Dabei färbt sich das ursprünglich tiefrot gefärbte Reaktionsgemisch blauviolett und an der Wandung des Gefäßes scheidet sich ein braunschwarzes öliges Produkt ab. Nach Dekantieren werden die öligen Produkte noch mehrmals mit Pentan extrahiert. Anschliessend chromatographiert man die vereinigten Pentanphasen bei –10°C über Kieselgel, zunächst mit Pentan und dann mit CH₂Cl₂/Pentan-Gemischen mit steigendem CH₂Cl₂-Gehalt (bis max. 10%). Die beiden vorauslaufenden gelben Zonen (hauptsächlich (CO)₆W und org. Produkte) werden verworfen und die blauviolette dritte Zone aufgefangen. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum wird der Rückstand noch 3X aus jeweils 10 ml Pentan umkristallisiert. Ausbeute 145 mg IIa (27% bez. auf Ia). Fp. 71–72°C. (IR (in Methylcyclohexan): 2070m, 1986vw, 1951vs, 1932s cm⁻¹; ¹H-NMR (CD₃COCD₃, δ-Werte bez. auf i. TMS): 3.95(s,3), 7.07(d,2), 7.58(m,5), 7.74(d,2); Analyse: gef.: C, 41.57; H, 2.38; O, 17.16; W, 33.64. C₁₉H₁₂O₆SW ber.: C, 41.33; H, 2.19; O, 17.38; W, 33.29%).

Dank. Ich danke Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, bin ich für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

Literatur

- 1 H. Fischer und R. Märkl, Chem. Ber., im Druck.
- 2 H. Alper und H.-N. Paik, J. Organometal. Chem., 155 (1978) 47.
- 3 (a) J.A. Gladysz und R.W. Avakian, Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 5 (1975) 247;
(b) R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, J. Organometal. Chem., 132 (1977) 377.
- 4 E.O. Fischer und S. Riedmüller, Chem. Ber., 107 (1974) 915.

JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, VOL. 219, NO. 2

AUTHOR INDEX

- | | | |
|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Abbayes, H. des, 211 | Freni, M., C23 | Petrovskii, P.V., 259 |
| Adams, R.D., 241 | Hencsei, P., 145 | Ranson, R.J., 233 |
| Alfonso, G. D', C23 | Hill, W.E., 163 | Roberts, R.M.G., 233 |
| Astruc, D., 211, 221 | Hofmann, L., C29 | Roman, E., 211, 221 |
| Babin, V.N., 259 | Katahira, D.A., 241 | Romiti, P., C23 |
| Bakhtmutov, V.I., 197 | Kondo, Y., 269 | Salimov, R.M., 259 |
| Batsanov, A.S., C26 | Kursanov, D.N., 197 | Setkina, V.N., 197 |
| Bihátsi, L., 145 | Levason, W., 163 | Sheikh, B., 163 |
| Brossas, J., 139 | Ludlow, S., 169 | Silver, J., 233 |
| Catala, J.M., 139 | Lyatifov, I.R., 259 | Sironi, A., C23 |
| Ciani, G., C23 | McCarthy, A.E., 169 | Soysa, H.S.D., 153 |
| Clouet, G., 139 | Materikova, R.B., 259 | Struchkov, Yu.T., C26 |
| D'Alfonso, G., C23 | Matsubayashi, G.E., 269 | Strunin, B.N., 197 |
| Darchen, A., 221 | Mays, M.J., 251 | Trusov, V.V., C26 |
| Dawoodi, Z., 251 | Möckel, R., 177 | Tyurin, V.D., C26 |
| Deaton, J.C., 187 | Morrison, I.E.G., 233 | Tzeng, D., 153 |
| des Abbayes, H., 211 | Nametkin, N.S., C26 | Walton, R.A., 187 |
| Elschenbroich, Ch., 177 | Orpen, A.G., 251 | Weber, W.P., 153 |
| Fedin, E.I., 259 | Párkányi, L., 145 | Werner, H., C29 |
| Feser, R., C29 | Paul, W., C29 | Yang, L.-W., 241 |
| Fischer, H., C34 | | Zenneck, U., 177 |
| Fong, R.H., 153 | | |