

Journal of Organometallic Chemistry, 397 (1990) C9–C12
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21291PC

Preliminary communication

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von 1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,4-dimethyl-3-phenyl-1-wolframa-2,4-dithiabicyclo[1.1.0]butan-tetrafluoroborat

Norbert Ullrich, Eberhardt Herdtweck und Fritz R. Kreißl *

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

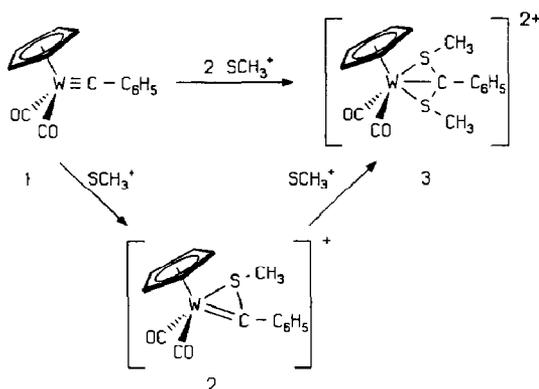
(Eingegangen den 3. August 1990)

Abstract

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)phenylcarbynetungsten reacts with dimethyl-(methylthio)sulfonium tetrafluoroborate to give 1-dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,4-dimethyl-3-phenyl-1-tungsta-2,4-dithiabicyclo[1.1.0]butane tetrafluoroborate. The identity of the bicyclic system was proven by X-ray analysis and spectroscopic results.

Übergangsmetallcarbinkomplexe *trans*-Hal(CO)₄M≡CR [1] sowie Carbenverbindungen (CO)₅M=C(OR')R [2] des Fischer-Typs zeichnen sich durch einen elektrophilen Carbin- bzw. Carbenkohlenstoff aus. Für entsprechende Komplexe mit nukleophilen Eigenschaften [3,4] sind hingegen nur wenige Reaktionen bekannt [5–10], wie u.a. die Umsetzungen von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(alkyl- bzw. arylcarbin)komplexen des Molybdäns oder Wolframs mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat zeigen [8,10].

Die Reaktionen von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)phenylcarbinwolfram (**1**) mit zwei Äquivalenten Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat bzw. von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)phenylcarben]wolfram-tetrafluoroborat (**2**) mit der äquivalenten Menge des Sulfoniumsalzes ergeben in nahezu quantitativen Ausbeuten den bicyclischen Komplex **3**. Mittels einer Röntgenstrukturanalyse gelang nun erstmals für diesen Komplextyp der eindeutige Nachweis für die bereits früher spektroskopisch gefolgerte Struktur eines Metalla-dithia-bicyclo[1.1.0]butan-systems [8]. **3** läßt sich in Form hellgelber, diamagnetischer Kristalle isolieren, welche sich mit polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Nitromethan gut aufnehmen lassen. Zusammensetzung und Struktur der Verbindung **3** werden zusätzlich durch Elementaranalyse, Infrarot-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- sowie Massenspektroskopie bestätigt.



Schema 1.

Das IR-Lösungsspektrum (Dichlormethan) von **3** zeigt zwei sehr intensive, im Vergleich zu **1** ($1987, 1910\text{ cm}^{-1}$) bzw. **2** ($2058, 2002\text{ cm}^{-1}$) nach höheren Wellenzahlen verschobene Metallcarbonylschwingungen bei 2094 und 2055 cm^{-1} . Aus den Integralen [11] beider Carbonylbanden läßt sich die gegenseitige *cis*-Anordnung ($\theta \approx 85^\circ$) der CO-Liganden folgern. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [12] (CD_3CN , δ -Werte relativ int. $\text{CHD}_2\text{CN} = 1.93\text{ ppm}$) finden sich 3 Signale in den relativen Intensitäten 5 : 5 : 6, welche den Phenyl- ($\delta = 7.90\text{ m}$), den Cyclopentadienyl- ($\delta = 6.99\text{ s}$) und den S-Methylprotonen ($\delta = 2.84\text{ s}$) zuzuordnen sind. Wesentlich mehr Informationen lassen sich aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum [12*] (CD_3CN , δ -Werte relativ $\text{CD}_3\text{CN} = 118.2\text{ ppm}$) entnehmen. So leitet sich aus dem Auftreten nur jeweils eines Signals für beide Metallcarbonylkohlenstoffatome ($\delta = 193.0$) bzw. für beide S-Methyl-Substituenten ($\delta = 25.9$) eine C_s -Symmetrie von **3** ab. Die Phenyl- ($\delta = 136.8, 134.4, 132.0, 124.7$) und Cyclopentadienylkohlenstoffatome ($\delta = 97.9$) finden sich in den hierfür zu erwartenden Verschiebungsbereichen. Das Signal des ehemaligen Carbin/Carben-Kohlenstoffatoms erfährt eine drastische Verschiebung nach höheren Feldstärken und erscheint bei $\delta = 97.8\text{ ppm}$. Vergleichbare Verschiebungsdifferenzen werden für die Umwandlung von Carben- in Alkyl-Liganden berichtet [13].

Im FD-Massenspektrum [14*] findet man als einziges Ion das Dikation $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{SMe})_2\text{CPh}]^{2+}$ bei $m/z = 244$. Nach der Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von **3** [15*] (Fig. 1 und Tab. 1) liegt der $\text{MeS}-\text{C}(\text{Ph})-\text{SMe}$ -Ligand η^3 -gebunden vor. Seine zentrale Wolfram-Kohlenstoff-Bindung ist mit $215.8(3)\text{ pm}$ gegenüber dem η^2 -gebundenen Thiocarbenliganden in **2** (195 pm) [10] aufgeweitet. Wie aus dem Vergleich mit entsprechenden Wolfram-Kohlenstoff-Bindungen in bicyclischen $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\underline{\text{W}}-\text{C}(\text{Me})(\text{PMe}_2)\text{CO}]^+$ 236 pm [16], cyclischen $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})\underline{\text{W}}-\text{CHMe}(\text{SMe})]^+$ 225 pm [17] sowie endständigen $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}_6\text{H}_5$ 232 pm [18] Systemen unmittelbar hervorgeht, ist sie eindeutig als Wolfram-Kohlenstoff-Einfachbindung zu beschreiben. Die beiden SCH_3 -Gruppen überbrücken die ursprüngliche $\text{W}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung. Das hieraus resultierende bicyclische System bildet einen Dihedralwinkel von 76.9° zwischen den $\text{W}-\text{S}-\text{C}$ -Untereinheiten, welches stärker gefaltet ist als in $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\underline{\text{W}}-$

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

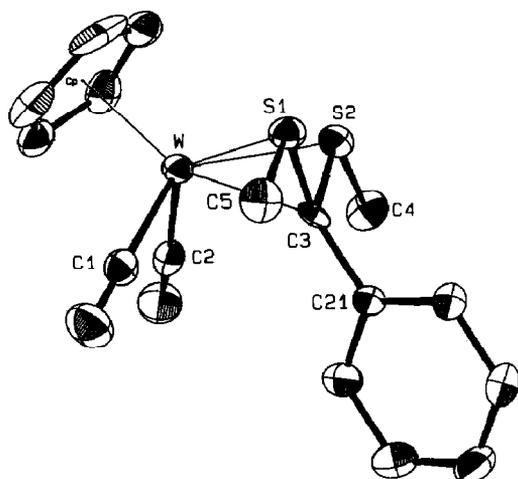


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von Komplex 3.

Tabelle 1

Die wichtigsten Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von 3

W–C(1)	205.5(4)	W–C(2)	203.2(4)	W–C(3)	215.8(3)
W–S(1)	247.5(1)	W–S(2)	246.2(1)	W–Cp	196.3
S(1)–C(3)	177.1(3)	S(1)–C(5)	181.1(3)	S(2)–C(3)	180.5(4)
S(2)–C(4)	180.5(4)	C(3)–C(21)	149.3(4)	C(1)–W–C(2)	84.4(1)
S(1)–W–S(2)	67.10(3)	S(1)–C(3)–S(2)	99.4(2)	C(3)–S(1)–W	58.3(1)
C(3)–S(2)–W	58.3(1)				

$\overline{\text{C}(\text{Me})(\text{PMe}_2)\text{CO}}^+$ [16] mit 118.8° . Hierdurch nähern sich beide Schwefelatome bis auf einen Abstand von 273 pm, welcher eine schwache Schwefel–Schwefel-Wechselwirkung nicht ausschließt. Jedoch liegt nach Vergleichen mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{S}_2\text{CMe})$ ($\text{S}–\text{S} = 276$ pm) [19] sowie $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoS}_2$ ($\text{S}–\text{S} = 202$ pm) [20] keine chemische Bindung vor.

Experimenteller Teil

[1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,4-dimethyl-3-phenyl-1-wolframa-2,4-dithiabiacyclo[1.1.0]butan]-tetrafluoroborat (3): Zu einer Lösung von 0.26 g (0.66 mmol) 1 in 10 ml Acetonitril gibt man bei -30°C portionsweise 0.26 g (1.32 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches rasch nach Dunkelrot und dann innerhalb von 2 Stdn. nach Hellgelb umschlägt. Anschließend werden das Lösungsmittel und bei der Umsetzung gebildetes Dimethylsulfid im Hochvakuum entfernt. Den verbleibenden öligen Rückstand wäscht man mehrmals mit je 10 ml Dichlormethan. Nach mehrstündigem Trocknen am Hochvakuum fällt 3 schließlich als gelbes Kristallpulver an. Ausbeute: 0.41 g (94% bez. auf 1). Gef.: C, 28.35; H, 2.42; S, 10.15; W, 27.74. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$ (661.9) ber.: C, 29.04; H, 2.44; S, 9.69; W, 27.78%.

Dank. Wir danken Herrn M. Barth und FrI. U. Graf für die Durchführung der Elementaranalyse, Frau R. Dumitrescu für die Aufnahme des Massenspektrums sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- 1 F.R. Kreißl, Selected reactions of carbyne complexes, in H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, Carbyne Complexes, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, S. 99–146.
- 2 F.R. Kreißl, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 151–189.
- 3 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreißl, J. Organomet. Chem., 112 (1976) C27.
- 4 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreißl, Chem. Ber., 112 (1979) 3376.
- 5 F.R. Kreißl, W.J. Sieber und M. Wolfgruber, J. Organomet. Chem., 270 (1984) C45.
- 6 F.R. Kreißl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber und J. Riede, Angew. Chem., 96 (1984) 618; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23 (1984) 640.
- 7 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, Organometallics, 3 (1984) 1124.
- 8 F.R. Kreißl und H. Keller, Angew. Chem., 98 (1986) 924; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 25 (1986) 904.
- 9 J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore und F.G.A. Stone, J. Organomet. Chem., 258 (1983) C37.
- 10 N. Ullrich, C.M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, Z. Naturforsch. B, 45 (1990) 921.
- 11 P.S. Bratermann, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London, 1975.
- 12 Jeol-JNM-GX 270.
- 13 C.G. Kreiter und V. Formacek, Angew. Chem., 84 (1972) 155; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11 (1972) 142.
- 14 Finnigan MAT 90.
- 15 3 kristallisiert aus Nitromethan/Dichlormethan (10:1) in der monoklinen Raumgruppe $P2_{1/x}$ mit drei Molekülen Dichlormethan. $a = 1643.2(13)$, $b = 1156.2(4)$, $c = 1510.9(11)$ Å, $\beta = 92.13(4)^\circ$; $V = 2869 \cdot 10^6$, $Z = 4$, $F_w = 670.0$; $F_{000} = 1284$. CAD4 (Enraf-Nonius), ω -Scan, $T = -80^\circ\text{C}$, $t_{\max} 90^\circ$, $R = 0.041$, $R_w = 0.030$.
- 16 F.R. Kreißl, M. Wolfgruber, W.J. Sieber und K. Ackermann, Organometallics, 3 (1984) 777.
- 17 F.R. Kreißl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, Chem. Ber., 122 (1989) 289.
- 18 V.A. Semion, Y.T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim., 9 (1968) 1046.
- 19 N. Ullrich, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, unveröffentl. Ergebnisse.
- 20 S.C. O'Neal, W.T. Pennington und W. Kolls, Organometallics, 8 (1989) 2281.