

Journal of Organometallic Chemistry, 403 (1991) C29–C31
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21571PC

Preliminary communication

Zur Darstellung von η^5 -Cyclopentadienyl(dicarbonyl)-
 [η^2 -diethylamino(methylthio)carben]wolfram
 durch Thiomethylierung von η^5 -Cyclopentadienyl-
 (dicarbonyl)diethylaminocarbinwolfram

F.R. Kreißl *, N. Ullrich und H. Keller

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 W-8046 Garching (Deutschland)*

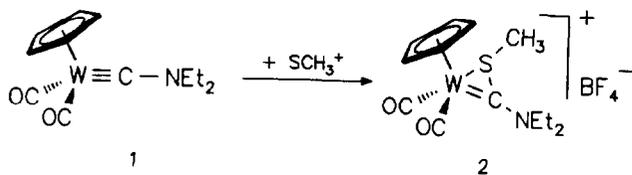
(Eingegangen den 23. November 1990)

Abstract

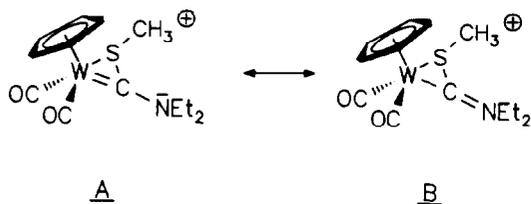
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diethylaminocarbyne)tungsten reacts with dimethyl(methylthio)sulfonium tetrafluoroborate to form dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -diethylamino(methylthio)carbene]tungsten in high yields.

Übergangsmetallcarbinkomplexe des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_{2-n}(\text{PMe}_3)_n\text{M}\equiv\text{CR}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{alkyl, aryl, SiR}_3, \text{NR}_2$; $n = 0, 1$) [1–4] zeigen in Übereinstimmung mit Fenske's theoretischen Arbeiten [5] ein ausgeprägt nukleophiles Reaktionsverhalten für die Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung. So erfolgt u.a. der Angriff Elektrophiler wie H^+ , SR^+ , S_8 , Se_8 sowie $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$ an der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung [6–12].

Für alkyl- und aryl-substituierte Carbinkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CR}$ ist hierbei sowohl die einfache [8,9] als auch die doppelte [6,8,10–12] Anlagerung der Elektrophilen an das Metall–Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystem ($\text{M}\equiv\text{CR}$, $\text{M}=\text{CR}_2$) bekannt. Hingegen addiert Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)diethylaminocarbinwolfram (**1**) [1] auch bei einem Chlorwasserstoff-Überschuß nur ein Proton unter Ausbildung eines Diethylaminocarbenkomplexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{-ClW}=\text{CHNEt}_2$ [7]; es zeigt somit wie $(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Os}\equiv\text{CR}$ [13] unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine ausgeprägte nukleophile Neigung mehr. Ein hiermit vergleichbares Reaktionsverhalten findet man auch bei der Umsetzung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)diethylaminocarbinwolfram (**1**) mit überschüssigem Dimethyl(methylthio)sulfoniumtetrafluoroborat, welche in hohen Ausbeuten zum η^2 -Thiocarbenkomplex **2** führt.



Verständlich wird dieser Befund bei der Diskussion der für **2** in Betracht zu ziehenden Resonanzformen **A** und **B**. Ein zunehmender Beitrag der Grenzstruktur **B** sollte zu einer Abnahme des Carben-Charakters führen und folglich die zweite Addition eines Nukleophils erschweren bzw. verhindern.



Ein mit **2** vergleichbarer Molybdänkomplex wurde bereits früher durch stufenweise Umsetzung von Natriumcyclopentadienyl(tricarbonyl)molybdat mit Dimethylaminothiocarbonylchlorid und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat erhalten [14,15].

2 fällt in Form eines gelben, in Acetonitril oder Dichlormethan gut löslichen, diamagnetischen Pulvers an. Zusammensetzung und Struktur werden durch Elementaranalyse, Infrarot-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren gesichert.

Die Umwandlung von **1** in **2** spiegelt sich im IR-Lösungsspektrum in einer deutlichen Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen (Dichlormethan, **2**: 2005 vs, 1935 vs) nach höheren Wellenzahlen wieder. Die im Vergleich zu entsprechenden Alkyl- bzw. Arylthiocarbenkomplexen weniger ausgeprägte Positivierung des Zentralmetalls läßt sich mit einer partiellen Ladungsverschiebung vom Stickstoff zum Wolfram hin, wie sie in Resonanzstruktur **B** vollständig zum Ausdruck kommt, erklären.

Im Protonen-NMR-Spektrum von **2** (CD_2Cl_2 , δ -Werte relativ int. CDHCl_2 5.32) finden sich vier Signalgruppen in den relativen Intensitäten 5 : 4 : 3 : 6, welche den Cyclopentadienyl- (5.87, s), den Methylen- (4.14, m), den *S*-Methyl- (2.30, s) und den *N*- CH_2CH_3 -Protonen (1.44, t/1.37, t) zuzuordnen sind. Die *N*-Ethylprotonen werden infolge einer gehinderten Rotation um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung doppelt beobachtet. Bei der vergleichbaren Molybdänverbindung wird ebenfalls eine Aufspaltung des *N*-Methylsignals gefunden [14,15]. Die restlichen Cyclopentadienyl- und *S*-Methyl-Protonen werden gegenüber alkyl- bzw. aryl-substituierten Thiocarbenkomplexen nur geringfügig entschirmt.

Den entscheidenden Beweis für die Carbenstruktur von **2** liefert das ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , δ -Werte relativ int. CD_2Cl_2 53.80 ppm; $\text{W}-\text{CO}$ δ 219.1/217.6 ppm; $\text{W}=\text{C}$ δ 210.3 ppm; C_5H_5 δ 93.7 ppm; NCH_2 δ 57.9/ 51.8 ppm; SCH_3 δ 32.6 ppm; CH_3 δ 14.5/14.1 ppm) mit einer chemischen Verschiebung von δ 210.3 ppm für das Carbenkohlenstoffatom. Hiermit vergleichbare Werte finden sich

für η^2 -Thio- [9] sowie Phosphinocarbenkomplexe [16]. Die mit der mesomeren Grenzform **B** angedeutete Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff führt bei **2** zu einer stärkeren magnetischen Abschirmung des Carbenkohlenstoffatoms als bei alkyl-/arylsubstituierten η^2 -Thiocarbenkomplexen [17].

Im Felddesorptions-Massenspektrum von **2** findet sich ausschließlich das Signal für das Kation mit $m/z = 436$.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: FT-Infrarot-Spektrometer der Fa. Nicolet vom Typ 5DX mit CaF_2 -Küvetten. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: FT-NMR-Spektrometer vom Typ JEOL JNM-GX 270. Massenspektren: Finnigan MAT 90.

0.28 g (0.72 mmol) **1** werden in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und bei -50°C mit einer Lösung von 0.14 g (0.71 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfoniumtetrafluorborat in 1 ml Acetonitril versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt hierbei sofort von Gelb nach Orange um. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt aus Dichlormethan/Ether mehrmals umgefällt. Nach Trocknen im Hochvakuum fällt **2** als gelbes Pulver an. Ausbeute: 0.26 g (69.1% bez. auf **1**). Gef.: C, 29.98; H, 3.50; N, 2.62. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NBF}_4\text{O}_2\text{SW}$ (523.00) ber.: C, 29.86; H, 3.47; N, 2.68%.

Dank. Wir danken Frau U. Graf, Herrn M. Barth und Frau R. Dumitrescu für die Durchführung der elementaranalytischen bzw. massenspektroskopischen Untersuchungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 2 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376.
- 3 E.O. Fischer, T.L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F.R. Kreißl und J. O. Besenhard, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3397.
- 4 F.R. Kreißl, in H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss (Hrsg.), *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- 5 N.M. Kostic und R.F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4677.
- 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 F.R. Kreißl, W.J. Sieber und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C45.
- 8 F.R. Kreißl und H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904.
- 9 N. Ullrich, C. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 921.
- 10 D.S. Gill, M. Green, K. Marsden, I. Moore, A.G. Orpen, F.G.A. Stone, I.D. Williams und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1343.
- 11 F.R. Kreißl und N. Ullrich, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) C30.
- 12 N. Ullrich, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) C9.
- 13 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper und L. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6571.
- 14 P.M. Treichel und W.K. Dean, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 804.
- 15 W.K. Dean und P.M. Treichel, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 87.
- 16 F.R. Kreißl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C4.
- 17 C.G. Kreiter und V. Formacek, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 142.