

Preliminary communication

Zur Addition von Schwefel und Selen an Dicarbonyl- (η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)methylcarben]- wolfram-tetrafluoroborat

F.R. Kreißl und N. Ullrich

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

(Eingegangen den 28. Oktober 1991)

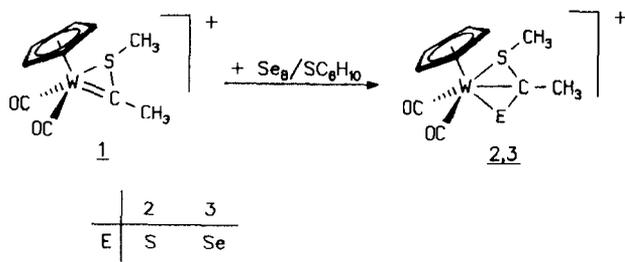
Abstract

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)methylcarbene]tungsten tetrafluoroborate reacts with cyclohexene sulfide or selenium under electrophilic attack of the tungsten carbon double bond to provide tungstabis(cyclo[1.1.0]butane) complexes.

Die durch Protonierung von Thiocarbin- [1,2] oder Umsetzung von η^5 -Cyclopentadienylcarbin-komplexen [3,4] mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat zugänglichen kationischen η^2 -Thiocarbenkomplexe von Molybdän und Wolfram [5,6] zeigen unerwartete Reaktionsweisen: $[\text{HB}(\text{pz})_3(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{SMe}] \cdot [\text{CF}_3\text{SO}_3]$ reagiert gegenüber Phosphinen, Pyridin, Dialkylaminen sowie Mercaptiden wie ein Fischer-Carbenkomplex unter Ausbildung ylidischer Verbindungen [1,2]. $[\text{Cp}(\text{CO})_{2-n}(\text{PMe}_3)_n\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{SR}'] [\text{BF}_4]$ (M = Mo, W; R = Me, Ph, Tol; R' = Me, Et; n = 0, 1) hingegen weist einen nukleophilen Carbenkohlenstoff auf, der die Addition kationischer Elektrophile wie H^+ , SMe^+ und SEt^+ sowie von Diphenylchlorphosphin bzw. Dimethyliodarsin erlaubt [5,7–10].

In diesem Zusammenhang berichten wir nun über die Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe}] [\text{BF}_4]$ (**1**) mit elektrophilen Neutralatomen wie Schwefel oder Selen, die in Dichlormethan unter Addition des Chalkogens an die Wolfram-Kohlenstoff-Doppelbindung zu bicyclischen Komplexen führt. Als Chalkogenquellen werden hierbei Cyclohexensulfid sowie frisch gefälltes rotes Selen verwendet. Mit Tellur verlaufen die Experimente bisher ohne erkennbaren Erfolg.

Correspondence to: Professor Dr. F.R. Kreißl, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching, Deutschland.



Die neuen Additionsverbindungen **2** und **3** fallen als orange, diamagnetische Feststoffe an, welche sich in Dichlormethan wenig, in Acetonitril oder Nitromethan jedoch gut lösen. Zusammensetzung und Struktur der Komplexe **2** und **3** werden mittels Elementaranalysen, IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- sowie Massenspektroskopie bestätigt.

In den IR-Lösungsspektren ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, Dichlormethan) findet man jeweils zwei sehr intensive Metallcarbonylschwingungen (**1**: 2066, 2007; **2**: 2073, 2006; **3**: 2071, 2006), wobei für die symmetrische $\nu(\text{CO})$ -Bande eine leichte Verschiebung nach höheren Wellenzahlen zu verzeichnen ist. Das Integralverhältnis der Schwingungsbanden läßt nach wie vor auf die gegenseitige *cis*-Stellung beider Carbonylliganden schließen [11].

In den ^1H -NMR-Spektren der neuen Verbindungen führt die Insertion des Chalkogens zu einer Verschiebung der Methylsignale nach niedrigeren Feldstärken.

Die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Addukte **2** und **3** zeigen als auffälligstes Merkmal die Verschiebung des Signals für den ehemaligen Carbenkohlenstoff in **1** um *ca.* 150 ppm nach höheren Feldstärken. Zusätzlich wird dieses bei **3** von einer $^1J(^{77}\text{Se}\text{-}^{13}\text{C})$ -Kopplung von 15.4 Hz begleitet. Vergleichbare chemische Verschiebungen finden sich auch bei $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}[\eta^3\text{-C}(\text{SMe})_2\text{Ph}][\text{BF}_4]$ (97.8 ppm) [8] und *fac*- $\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}^1\text{Pr}_3)[\eta^3\text{-S=C}(\text{Me})\text{SMe}]$ (85.3 ppm) [12], während für entsprechende η^2 - bzw. η^1 -koordinierte Liganden das zentrale Kohlenstoffatom bei *ca.* 65 bzw. 230 ppm gefunden wird [12].

Die massenspektroskopische Untersuchung der Chalkogenaddukte **2** und **3** liefert mittels Felddesorptions-Technik jeweils das Signal des Kations (**2**: $m/z = 411$; **3**: $m/z = 459$). Mit steigender Temperatur des Emitterfadens tritt bei **3** zusätzlich die Eliminierung des Selenatoms auf und führt zum Fragmention $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe}]^+$ mit $m/z = 379$, welches schließlich den Basispeak darstellt.

Die Insertion von Chalkogenen (S, Se, Te) ist auch bei Übergangsmetallcarbin-komplexen mit einer elektronenreichen Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung bekannt: Während $(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Os}\equiv\text{CR}$ Chalkogene (S, Se, Te) unter Bildung der entsprechenden Acylkomplexe addiert [13], bildet sich mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(alkyl- bzw. arylcarbin)wolfram ausschließlich das zweifache Chalkogenaddukt $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WE}_2\text{CR}$ (E = S, Se) [14]. Auch mit dem milderen Schwefeldonor Cyclohexensulfid läßt sich bisher keine zur Osmiumverbindung analoge Thioacyl-Zwischenstufe abfangen [15].

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: FT-Infrarot-Spektrometer der Fa. Nicolet vom Typ 5DX mit CaF₂-Küvetten. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: FT-NMR-Spektrometer vom Typ JEOL-JNM-GX 270. Massenspektren: Finnigan MAT 90.

1. [1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3-dimethyl-2,4-dithia-1-wolframbicyclo[1.1.0]butan]-tetrafluoroborat (2)

0.60 g (1.29 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)methylcarben]wolfram-tetrafluoroborat (**1**) werden bei 0°C in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.2 ml Cyclohexensulfid versetzt. Bereits nach wenigen Minuten fällt ein oranger Niederschlag aus. Nach 3 h wird abdekantiert und die überstehende Lösung verworfen. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend zweimal aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Oranges Pulver. Ausbeute **2**: 0.63 g (98%). Gef.: C, 24.52; H, 2.39; S, 12.92. C₁₀H₁₁BF₄O₂S₂W (497.97) ber.: C, 24.12; H, 2.23; S, 12.88%.

¹H-NMR (CD₃NO₂, relativ CHD₂NO₂ = 4.33 ppm): C₅H₅ 6.25 (s, 5H), CH₃ 3.33 (s, 3H), SCH₃ 2.78 (s, 3H); ¹³C-NMR (CD₃NO₂, relativ CD₃NO₂ = 62.8 ppm): W-CO 206.1, 198.4, C₅H₅ 94.9, W-C 94.4, SCH₃ 26.6, CH₃ 21.8.

2. [1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-2-selena-4-thia-1-wolframbicyclo[1.1.0]butan]-tetrafluoroborat (3)

60 mg (0.76 mmol) frisch gefälltes rotes Selen werden in 3 ml Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur aufgenommen. Zu dieser schwach gelblichen Lösung gibt man 0.12 g (0.26 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)methylcarben]wolfram-tetrafluoroborat (**1**) in 10 ml Dichlormethan. Nach 20 h wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und das Rohprodukt mit wenig Dichlormethan extrahiert. Mit Pentan fällt man aus dieser Lösung das Produkt und erhält nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan **3** als oranges Pulver. Ausbeute **3**: 0.13 g (92%). Gef.: C, 21.90; H, 2.06; Se, 13.50. C₁₀H₁₁BF₄O₂SSeW (544.87) ber.: C, 22.04; H, 2.03; Se, 14.49%.

¹H-NMR (CD₃NO₂, relativ CHD₂NO₂ = 4.33 ppm): C₅H₅ 6.24 (s, 5H), CH₃ 3.37 (s, 3H), SCH₃ 2.72 (s, 3H); ¹³C-NMR (CD₃NO₂, relativ CD₃NO₂ = 62.8 ppm, ¹⁸³W-¹³C-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern): W-CO 203.6 (160.7), 197.6 (152.6), C₅H₅ 94.1, W-C 90.4 [¹J(⁷⁷Se-¹³C) = 15.4 Hz], SCH₃ 28.8, CH₃ 23.2.

Dank. Wir danken Frau R. Dumitrescu für die Aufnahme der Massenspektren, Frau U. Graf und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *Organometallics*, 3 (1984) 1124.
- 2 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, *Organometallics*, 5 (1986) 2481.
- 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 (1976) 3376.
- 5 F.R. Kreißl und H. Keller, Angew. Chem., 98 (1986) 924; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 25 (1986) 904.
- 6 N. Ullrich, C. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, Z. Naturforsch., Teil B, 45 (1990) 921.
- 7 F.R. Kreißl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, Chem. Ber., 122 (1989) 289.
- 8 N. Ullrich, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, J. Organomet. Chem., 397 (1990) C9.
- 9 C.M. Stegmair und F.R. Kreißl, J. Organomet. Chem., 397 (1990) C6.
- 10 C.M. Stegmair, N. Ullrich und F.R. Kreißl, unveröffentl. Ergebnisse.
- 11 P.S. Bratermann, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London, 1975.
- 12 W.A. Schenk, D. Rüb und C. Burschka, J. Organomet. Chem., 328 (1987) 287.
- 13 G.R. Clark, C.M. Cochrane, K. Marsden, W.R. Roper und L.J. Wright, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 591.
- 14 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.
- 15 F.R. Kreißl und N. Ullrich, J. Organomet. Chem., 361 (1989) C30.