

JOM 23910PC

Preliminary Communication

Kationische, acyclische Thiocarbenkomplexe des Wolframs *

F.R. Kreißl, N. Ullrich, J. Ostermeier und W. Schütt

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, W-8046 Garching (Germany)

(Eingegangen den 17. März 1993)

Abstract

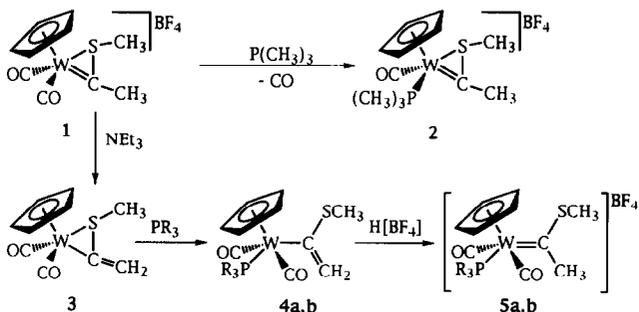
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triethyl- or triphenylphosphine)(η^1 -methylthiovinyl)tungsten reacts with an equimolar amount of tetrafluoroboric acid to yield the corresponding cationic thiocarbene complex $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$).

Bei den erstmals von Fischer *et al.* im Jahre 1964 dargestellten acyclischen Übergangsmetallcarbenkomplexen [1–3] erfolgt die Stabilisierung der $\text{M}=\text{C}_{\text{Carben}}$ -Doppelbindung bevorzugt durch Alkoxy- oder Dialkylaminosubstituenten sowie durch Dialkyl-, Diaryl- und andere heteroatomhaltige Substituenten [4–7]. Neutrale Thio-[8–10] und Dithiocarbenkomplexe [11] werden hierbei bevorzugt durch Thiolyse-Reaktionen an Alkoxy-carbenkomplexen oder von Thionylverbindungen ausgehend erhalten. In den meisten kationischen Vertretern, welche z.B. auch in einer eleganten S-Alkylierung von neutralen Thioacylkomplexen $\text{L}_n\text{MC}(\text{S})\text{R}$ zugänglich sind, wird der Carbenkohlenstoff von zwei Heteroatomen stabilisiert [12–15]. Für Beispiele mit nur einem zur Rückbindung beitragenden Schwefelatom stehen Roper's sekundärer, durch Methylierung eines Thioformyliganden zugänglicher Osmiumcarbenkomplex $[(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Os}=\text{C}(\text{H})\text{SMe}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ [16] und einige weitere η^2 -Thiocarbenverbindungen wie $[\text{HB}(\text{pz})_3(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{S}-\text{Me}][\text{BF}_4]$ [17,18] und $[\text{Cp}(\text{CO})_{2-n}(\text{PMe}_3)_n\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{S}-\text{Me}][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; n = 0, 1; \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Tol}$) [19,20]. An den kationischen η^2 -Thiocarbenkomplexen $[\text{L}(\text{CO})_{2-n}(\text{PMe}_3)_n\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{alkyl}, \text{aryl}; n = 0, 1$) mit $\text{L} = \text{HBpz}_3$ [17,18,21], C_5H_5 [19,20,22–26] läßt sich der Einfluß des Liganden L auf die Reaktionsweise (elektrophil, ambivalent, nu-

kleophil) der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung erkennen: So erfolgt bei der Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ (1) mit Trimethylphosphin lediglich die Substitution eines Carbonylliganden unter Bildung von $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ (2) [27], während mit Triethylamin die C-Methylgruppe unter Reduzierung der Metall-Kohlenstoff-Bindungsordnung deprotoniert wird [25] (Schema 1). Die anschließende Addition von Triethyl- oder Triphenylphosphin führt schließlich zur Umwandlung des η^2 -Thiovinyl- (3) in den η^1 -Thiovinylkomplex [27] $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{WC}(\text{SMe})=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) (4a,b); eine CO-Substitution findet unter den Reaktionsbedingungen nicht statt. In der nachfolgenden Umsetzung von 4a,b mit einer 54%igen etherischen $\text{H}[\text{BF}_4]$ -Lösung kommt es zur Protonierung der Methylengruppe und folglich zur spontanen Ausbildung kationischer Methyl(methylthio)carben-Komplexe des Wolframs (5a,b).

Die neuen diamagnetischen, orangen Thiocarbenverbindungen lösen sich in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Acetonitril und Nitromethan gut, sind bei Raumtemperatur hinreichend stabil, jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Zusammensetzung und Konstitution von 5a,b gehen eindeutig aus Elementaranalysen, IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-sowie Massenspektren hervor.

In den IR-Lösungsspektren (CaF_2 -Küvetten, FT-Infrarot-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer vom Typ FT 1600: 5a: 1978 m, 1901 vs; 5b: 1984 m, 1908 cm^{-1} vs) spiegelt sich die Addition eines Protons in einer deut-



a: R = Et; b: R = Ph

Schema 1.

Correspondence to: Prof. Dr. F.R. Kreißl.

* Professor E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

lichen Verschiebung beider Carbonylbanden nach höheren Wellenzahlen wider. Aus dem Integralverhältnis [28] der ν_{CO} -Streckschwingungen leitet sich die gegenseitige *trans*-Position beider Carbonylliganden ab.

Die ^1H -NMR-Spektren von **5a,b** [JEOL-JNM-GX 270, 270MHz, Chemische Verschiebungen relativ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5.32$ ppm; Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern: **5a**: C_5H_5 $\delta = 5.86$ (5H, d/1.5), CH_3 $\delta = 3.45$ (3H, d/1.0), SCH_3 $\delta = 2.68$ (3H, s), PCH_2 $\delta = 2.10$ (6H, dq/8.8/7.8), PCH_2CH_3 $\delta = 1.20$ (9H, dt/17.1/7.8); **5b**: C_6H_5 $\delta = 7.42$ (15H, m), C_5H_5 $\delta = 5.72$ (5H, d/1.5), CH_3 $\delta = 3.51$ (3H, s), SCH_3 $\delta = 2.74$ ppm (3H, s)] bestätigen die erfolgte Protonierung und die damit verbundene Positivierung des Metallatoms mit den zu erwartenden Verschiebungen der Resonanzsignale nach niedrigeren Feldstärken. Die deutlichste Veränderung zeigt sich jeweils im Verschwinden des Signals für die olefinischen Wasserstoffatome in **4a,b**. Statt dessen tritt im Bereich von $\delta \approx 3.50$ ppm ein zusätzliches Signal für die neu gebildete Methylgruppe auf.

Die protonenrausentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren [67.94 MHz, CD_2Cl_2 , Chemische Verschiebungen relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.80$ ppm, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern: **5a**: $\text{W}=\text{C}$ $\delta = 311.7$ (d/9.2), $\text{W}-\text{CO}$ $\delta = 220.8$ [d/22.1; $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 157.2$], C_5H_5 $\delta = 97.8$, CH_3 $\delta = 48.4$ (d/3.7), SCH_3 $\delta = 27.0$, PCH_2 $\delta = 22.0$ (d/32.2), PCH_2CH_3 $\delta = 8.5$ (d/4.6); **5b**: $\text{W}=\text{C}$ $\delta = 314.3$ (d/8.8), $\text{W}-\text{CO}$ $\delta = 221.5$ (d/21.5), C_6H_5 $\delta = 133.5$ – 129.8 , C_5H_5 $\delta = 99.0$, CH_3 $\delta = 48.7$ (d/2.9), SCH_3 $\delta = 27.7$ ppm] liefern den entscheidenden Beweis für die Konstitution von **5a,b**. Die Protonierung der Methylengruppe bewirkt für den ehemaligen zentralen Vinylkohlenstoff eine drastische Verschiebung um $\Delta\delta \approx 180$ ppm nach niedrigeren Feldstärken. Seine chemische Verschiebung von $\delta = 311.7$ ppm (**5a**) bzw. $\delta = 314.3$ ppm (**5b**) läßt sich gut mit anderen acyclischen Thiocarbenkomplexen wie $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe}$ [29] ($\delta = 332.5$ ppm) vergleichen, während für **1** die entsprechende Resonanz [20] bei $\delta = 239.3$ ppm liegt. Das Auftreten nur eines Signals für beide Carbonylliganden steht im Einklang mit deren gegenseitigen, bereits aus den IR-Spektren abzuleitenden *trans*-Stellung.

Die ^{31}P -(^1H)-NMR-Spektren [109.37 MHz, CD_2Cl_2 , Chemische Verschiebung relativ 85%ige H_3PO_4 ext. = 0.0 ppm): **5a**: PC_2H_5 $\delta = 7.18$ ($^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 155.5$; **5b**: PC_6H_5 $\delta = 21.92$ ppm ($^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 166.8$] der neuen Verbindungen zeigen jeweils ein von Wolframsatelliten begleitetes Singulett, das gegenüber der Ausgangsverbindung nur geringfügig nach höheren Feldstärken verschoben vorliegt.

Die Massenspektren (MAT 90, FAB-Technik, Glycerin-Matrix) der Thiocarbenkomplexe enthalten jew-

eils als Basispeak das Signal des Kations bei $m/z = 641$ (**5a**) bzw. $m/z = 497$ (**5b**). Neben der sukzessiven Abspaltung beider Carbonylliganden tritt auch die bei Fischer-Carbenkomplexen häufig zu beobachtende Eliminierung des Carbenliganden $:\text{C}(\text{Me})\text{SMe}$ auf.

1. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter (CuO-Katalysator der Fa. BASF, Molekularsieb) Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden sorgfältig getrocknet und anschließend unter Stickstoff über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

1.1. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triethylphosphin)-[methyl-(methylthio)carben]wolframa-tetrafluoroborat (**5a**)

Ein Lösung von 0.17 g (0.34 mmol) **4a** in 5 ml Diethylether wird bei -78°C mit 80 μl einer 54%igen etherischen $\text{H}[\text{BF}_4]$ -Lösung versetzt, wobei die Farbe der Lösung sofort von Gelb nach Orange umschlägt und ein flockiger Niederschlag ausfällt. Die überstehende Lösung wird verworfen, der Rückstand mehrmals mit Diethylether und anschließend mit Pentan gewaschen. Trocknen am Hochvakuum liefert **5a** als oranges Pulver. Ausb.: 0.19 g (96%). Gef.: C, 32.94; H, 4.65; S, 5.66. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PSW}$ (584.1) ber.: C, 32.90; H, 4.49; S, 5.49%.

1.2. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[methyl-(methylthio)carben](triphenylphosphin)wolframa-tetrafluoroborat (**5b**)

Wie unter 1.1. beschrieben werden 0.15 g (0.23 mmol) **4a** in 10 ml Diethylether gelöst und bei -78°C mit 55 μl einer 54%igen etherischen $\text{H}[\text{BF}_4]$ -Lösung versetzt. Die Farbe wechselt sofort von Gelb nach Rotorange. Anschließend wird analog aufgearbeitet. Oranges Pulver. Ausb.: 0.15 g (90%). Gef.: C, 45.50; H, 3.67; S, 4.61. $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PSW}$ (728.2) ber.: C, 46.18; H, 3.60; S, 4.40%.

Dank

Wir danken Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 2 E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 353.
- 3 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 4 C.P. Casey und T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5833.
- 5 E.O. Fischer, W. Held und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3842.
- 6 E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 656.
- 7 A.E. Bruce, A.S. Gamble, T.L. Tonker und J.L. Templeton, *Organometallics*, 6 (1987) 1350.
- 8 E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 150.
- 9 W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) 203.
- 10 R.A. Pickering, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 817.
- 11 E. Lindner, *J. Organomet. Chem.*, 94 (1975) 229.
- 12 F.B. McCormick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1231.
- 13 F.B. McCormick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1111.
- 14 L. Busetto, A. Palazzi und M. Monari, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C19.
- 15 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper und L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6570.
- 16 T.J. Collins und W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 1044.
- 17 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *Organometallics*, 3 (1984) 1124.
- 18 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *Organometallics*, 5 (1986) 2481.
- 19 F.R. Kreißl und H. Keller, *Angew. Chem.*, 89 (1986) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904.
- 20 N. Ullrich, C. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch., B45* (1990) 921.
- 21 R.J. Angelici, in *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 123.
- 22 N. Ullrich, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) C9.
- 23 W. Schütt, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) C5.
- 24 F.R. Kreißl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 289.
- 25 F.R. Kreißl und N. Ullrich, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1487.
- 26 F.R. Kreißl und C.M. Stegmair, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2747.
- 27 W. Schütt, N. Ullrich, P. Kiprof und F.R. Kreißl, unveröffentl. Ergebnisse.
- 28 P.S. Bratermann, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975.
- 29 C.G. Kreiter und V. Formacek, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 141.
- 30 J. Müller, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 653.