

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LVIII¹⁾

Eine Synthese von Pentacarbonyl[(1-bromäthyl)methylsulfid]-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0) aus Thiocarben-carbonyl-Komplexen und Bromwasserstoff

Ernst Otto Fischer* und Gerhard Kreis

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 9. März 1973

Es wird über eine neue Additions-Umlagerungsreaktion von Pentacarbonyl(methylmethylthiocarbene)chrom(0) und -wolfram(0) mit Bromwasserstoff zu den diamagnetischen, labilen, gelben Pentacarbonyl[(1-bromäthyl)methylsulfid]metall-Komplexen $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$ und $\text{W}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$, berichtet. Ihre Struktur wird anhand der IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren bewiesen.

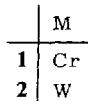
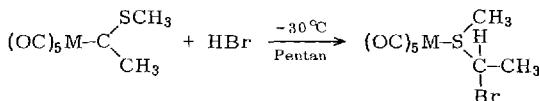
Transition Metal Carbene Complexes, LVIII¹⁾

A Synthesis of Pentacarbonyl[(1-bromoethyl)methylsulfid] Complexes of Chromium(0) and Tungsten(0) from Mercaptocarbene Carbonyl Complexes and Hydrogen Bromide

A new addition and rearrangement reaction of pentacarbonyl(methylmethylthiocarbene)-chromium(0) and -tungsten(0) with hydrogen bromide leading to diamagnetic, labile, yellow pentacarbonyl[(1-bromoethyl)methylsulfid]metal complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$ and $\text{W}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$ is reported. Their structures are deduced from the i.r., $^1\text{H-n.m.r.}$ and mass spectra.

Wir fanden, daß die Umsetzung von Pentacarbonyl(methylmethylthiocarbene)-chrom(0) und -wolfram(0) mit Bromwasserstoff zur Bildung von Pentacarbonyl[(1-bromäthyl)methylsulfid]metall-Komplexen **1**, **2** führt. Hierüber sei im folgenden kurz berichtet.

Die Synthese gelingt beim Einleiten von Bromwasserstoff in Lösungen von Pentacarbonyl(methylmethylthiocarbene)chrom(0) bzw. -wolfram(0) in Pentan bei -30°C in sehr guten Ausbeuten.



¹⁾ LVII. Mitteil.: U. Schubert und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **51**, C 11 (1973).

²⁾ E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter und J. Müller, Chem. Ber. **105**, 150 (1972).

Die neuen, diamagnetischen, gelben Dialkylsulfid-Komplexe sind an der Luft und bei Raumtemperatur sehr unbeständig. Sie lösen sich in organischen Solventien wie Benzol, CH_2Cl_2 , Äther sehr gut, in Pentan oder Hexan bei Raumtemp. mäßig, in Substanz sind beide Komplexe gelbe Öle, die sich bei $+25^\circ\text{C}$ rasch zersetzen.

IR-Spektren

Tab. 1 gibt die IR-Daten der Komplexe **1** und **2** im νCO -Bereich an.

Tab. 1. IR-Absorptionen der $\text{M}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$ -Komplexe **1**, **2**
($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) in n-Hexan (in cm^{-1})

Verbindung	νCO -Bereich		
	A_1^1	E	A_1^2
$\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$ 1	2072 (m)	1945 (vs)	1939 (sh)
$\text{W}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$ 2	2078 (m)	1946 (vs)	1938 (sh)

Zahl und Intensität der νCO -Banden (Tab. 1) lassen folgern, daß die Komplexe **1** wie **2** 5 CO-Liganden tragen, d.h. die Addition des Bromwasserstoffs muß am Carbenliganden erfolgt sein. Für die Zuordnung der IR-Absorptionen darf eine quasi-octaedrische Struktur und damit annähernd eine lokale C_{4v} -Symmetrie für die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe angenommen werden.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Weitere Aussagen zur Struktur erlauben die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Der zufolge der Totalanalyse von **2** am Metall-pentacarbonyl-Gerüst sitzende neue Ligand der Summenformel $\text{C}_3\text{H}_7\text{BrS}$ zeigt, wie Tab. 2 belegt, ein Singulett der relativen Intensität 3, das wir $\text{S}-\text{CH}_3$ -Protonen zuordnen, ferner ein Dublett derselben Intensität, das wir einer $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe zuschreiben. Für das durch die Anlagerung von HBr am Carbenkohlenstoff neu entstandene $\text{BrC}-\text{H}$ -Proton findet sich ein Quartett der relativen Intensität 1. Die starke Entschirmung dieses Signals ist den beiden elektronegativen Atomen Schwefel und Brom und der Koordination des S-Atoms an das Metall zuzuschreiben. Für **1** finden sich nur geringfügig gegenüber **2** veränderte τ -Werte, so daß insgesamt der Ligand zwingend als ein (1-Bromäthyl)methylsulfid aufgefaßt werden muß, der über den Schwefel an das Metall gebunden sein kann.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der $\text{M}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$ -Komplexe **1**, **2**
($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) in CDCl_3 (a) und $[\text{D}_3]\text{Toluol}$ (b).
 τ -Werte, TMS interner Standard

Verbindung	$\tau\text{S}(\text{BrHC}-\text{CH}_3)$	τSCH_3	$\tau\text{S}(\text{BrCH}-)$
$\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$ 1 (-20°C)	7.91 (d)	7.52 (s)	4.81 (q) (a)
	8.52 (d)	8.21 (s)	5.77 (q) (b)
$\text{W}(\text{CO})_5[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{CHBrCH}_3)]$ 2 ($\pm 0^\circ\text{C}$)	7.92 (d)	7.20 (s)	4.87 (q) (a)
	8.63 (d)	8.07 (s)	5.95 (q) (b)

Massenspektren

Die Summenformeln der Komplexe und die Konstitution des Dialkylsulfid-Ligan- den erfahren eine zusätzliche Sicherung durch die Massenspektren von **1** und **2**. Man findet die Molekülpeaks wie den freien Liganden. Die Fragmente der Komplexe liegen z. T. bei den gleichen Massenzahlen wie die Fragmente von durch Thermolyse im Massenspektrometer entstandenen Metallhexacarbonylen; die relativen Inten- sitäten der Bruchstücke von **1** und **2** lassen sich daher nur bedingt angeben.

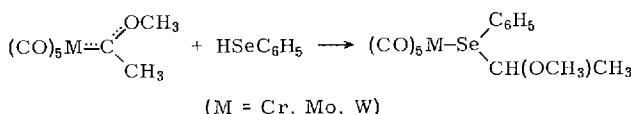
Tab. 3. Massenspektren der Komplexe **1** und **2**

(Atlas CH4, Ionenquelle TO4, Ofenverdampfung); m/e (relative Intensität für M^-)

Ion	Cr	W
$S(CH_3)(CHBrCH_3)^+ = L^+$	154/156 (100)	154/156 (100)
LM^+	206/208 (26)	336..342 (?)
$LM(CO)^+$	234/236 (9)	364..370 (42)
$LM(CO)_2^+$	262/264 (4)	392..398 (20)
$LM(CO)_3^+$	290/292 (-)	420..426 (10)
$LM(CO)_4^+$	318/320 (--)	448..454 (9)
$LM(CO)_5^+$	346/348 (10)	476..482 (37)

Ausblick

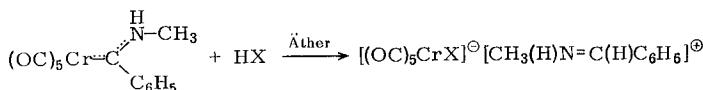
Die neue Additions-Umlagerungsreaktion von Übergangsmetall-carbonyl-carben-Komplexen mit Bromwasserstoff weist gewisse Parallelen mit dem ersten bekannt gewordenen Beispiel dieser Art auf. Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)metall(0)-Komplexe von Cr, Mo und W reagieren mit Selenophenol nach



zu Selenoäther-metall-pentacarbonylen³⁾. In diesem wie auch im jetzigen Fall verdrängt ein stärker nucleophiles Heteroatom aus der 6. Hauptgruppe ($O < S < Se$) den Carbenkohlenstoff aus der Bindung zum Übergangsmetall. Das Agens findet sich im Endprodukt addiert an den nunmehr sp^3 -hybridisierten ursprünglichen Carbenkohlenstoff. Dabei dürfte primär Protonierung des Carbenligand-Heteroatoms (O, S) bzw. der Carbenkohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindung erfolgen. Das dabei frei werdende nucleophile Anion Br^- , $SeC_6H_5^-$ lagert sich an das dadurch verstärkt positivierte Carbenkohlenstoffatom an. Abschließend läuft dann eine Protonenwanderung an dieses ab. Auch eine Direktanlagerung undissoziierter Säuremoleküle an das Carbenkohlenstoffatom ($C - Hal - H$) erscheint als erster Reaktionsschritt vorerst noch denkbar, wenn auch weit weniger wahrscheinlich. In jedem Fall stabilisiert sich das Komplexmolekül zuletzt zum energetisch günstigsten Thio- bzw. Selenoäther.

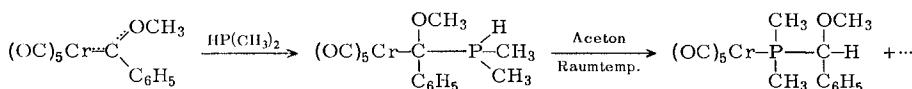
³⁾ E. O. Fischer und V. Kiener, Angew. Chem. **79**, 982 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 961 (1967).

Wir neigen zu der Hypothese, daß auch die Reaktion von Pentacarbonyl(methoxy-methylcarben)chrom(0) mit den Halogenwasserstoffen HCl, HBr und HJ in Äther, die bei nachfolgender Hydrolyse zu den Anionen $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{X}-\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) bzw. $[(\text{CO})_5\text{Cr}\text{X}]^-$ geführt hatte⁴⁾, durch einen analogen Primärschritt — Angriff des Säuremoleküls auf den Carbenliganden — eingeleitet wird. Gleiches dürfte für die kürzlich aufgefundene Additions-Umlagerungsreaktion von geeigneten (Aminocarben)pentacarbonylmetall-Komplexen mit Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff in Äther gelten. Hier entstehen unter Spaltung der Metall — C_{Carben}-Bindung Imoniumpsalze von Halogenocarbonylmetallaten⁵⁾, z. B.:



$$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$$

Daß nicht notwendigerweise stärker H-acide Agentien vorliegen müssen, um die Additions-Umlagerungsreaktion mit Übergangsmetall-carbonyl-carben-Komplexen zu bewirken, ergibt sich andererseits aus dem Verhalten des durch Addition von Dimethylphosphin entstehenden Ylids Pentacarbonyl[dimethylphosphin(methoxy-phenylmethylen)]chrom, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{H})(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]^6)$. Es lagert sich in Aceton schon bei Raumtemperatur z. T. in $(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{P}(\text{CH}_3)_2[\text{CH}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]\}$ um⁶⁾.



Wir danken Doz. Dr. C. G. Kreiter, Doz. Dr. J. Müller und Dipl.-Chem. W. Kalbfus für wertvolle Diskussionen, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle nachstehenden Arbeiten sind unter Stickstoff durchzuführen. Die Lösungsmittel sollen getrocknet ($\text{Na}, \text{P}_4\text{O}_{10}$) und N_2 -gesättigt sein.

a) *Pentacarbonyl[(1-bromäthyl)methylsulfid]chrom(0)* (1): Durch die Lösung von 1.3 g (4.9 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3$ ²⁾ in ca. 30 ml Pentan wird nach rascher Kühlung auf -30°C solange gasförmiger Bromwasserstoff geleitet, bis die anfangs tiefrote Farbe verschwunden ist. Aus der gelb gewordenen Lösung kristallisiert ein Teil des Komplexes 1 bereits aus. Nach Abziehen des Pentans bei -20°C bis zur Trockne fällt analysenreines

4) E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. **24**, 407 (1970). S. Fontana, Dissertation Techn. Univ. München 1971.

5) E. O. Fischer, K. Schmid, C. G. Kreiter und W. Kalbfus, in Vorbereitung.

6) F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. **106**, 1262 (1973).

$(CO)_5CrS(CH_3)(CHBrCH_3)$ (**1**) an. Gelbe Kristalle bei $-20^{\circ}C$, die sich bei Raumtemp. zu einem Öl verflüssigen, das sich allmählich zersetzt. Ausb. 1.65 g (98%, bez. auf $(CO)_5CrC(SCH_3)(CH_3)$).

$C_8H_7BrCrO_5S$ (347.1) Ber. Cr 14.97 C 27.68 H 2.03 S 9.24

Gef. Cr 15.39 C 27.70 H 2.03 S 8.70

Mol.-Masse 346 (massenspektrometr., bez. auf ^{79}Br)

b) *Pentacarbonyl[(1-bromäthyl)methylsulfid]wolfram(0)* (**2**): Wie bei a) werden 1.5 g (4.3 mmol) $(CO)_5WC(SCH_3)(CH_3)$ ²⁾ mit Bromwasserstoff umgesetzt.

Der nach Abziehen des Solvens verbleibende Komplex **2** enthält stets noch braune, nicht weiter identifizierte Zersetzungsprodukte. Seine braungelben „rohen“ Kristalle werden daher mit Pentan/Methylenchlorid (4:1) erneut aufgenommen und bei $-30^{\circ}C$ an einer kühlbaren Säule (3 × 20 cm) über Kieselgel (Fa. Merck) chromatographiert. Ist die gelbe Zone des Wolfram-Komplexes genügend weit gewandert, so pipettiert man die Zersetzungsprodukte mit der obersten Kieselgelschicht ab. Anschließend eluiert man den Komplex mit Methylenchlorid. Das Eluat wird bei $-20^{\circ}C$ i. Hochvak. bis auf einen Rest von ca. 1.5 ml eingeengt.

Zu dieser konzentrierten Lösung von **2** in CH_2Cl_2 gibt man ca. 10 ml Pentan. Nach guter Vermischung stellt man die Lösung über Trockeneis. Nach ca. 24 h ist **2** weitgehend auskristallisiert, die überstehende Mutterlauge wird dekantiert. Um sie vollständig zu entfernen, wäscht man die Kristalle mit ≈ 10 ml Pentan von ca. $-100^{\circ}C$. Die Waschflüssigkeit wird nach dem Absetzen des Produkts abpipettiert, dann trocknet man letzteres noch 2 d bei $-20^{\circ}C$ i. Hochvak. Gelbe Kristalle bei $-20^{\circ}C$, die bei Raumtemp. ölig werden und sich langsam zersetzen. Ausb. 1.4 g (78%, bez. auf $(CO)_5WC(SCH_3)(CH_3)$).

$C_8H_7BrO_5SW$ (479.0) Ber. W 38.38 C 20.06 H 1.47 Br 16.68 O 16.70 S 6.69

Gef. W 38.70 C 20.10 H 1.49 Br 16.60 O 16.90 S 6.60

Mol.-Masse 477 (massenspektrometr., bez. auf ^{184}W und ^{79}Br)

[72/73]