

Sulfen-Einschiebung bei der Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WS}(\text{O})_2\text{CH}_3$?

Sulfene Insertion in the Synthesis of $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WS}(\text{O})_2\text{CH}_3$?

INGO-PETER LORENZ und RAINER GRIESSHAMMER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **31b**, 888–889 [1976]; eingegangen am 25. Februar 1976)

π -Cyclopentadienyl-tricarbonyl-methylsulfinato-S-tungsten(II),
Sulfene Insertion, IR, ^1H NMR

A new synthetic route for sulfinato complexes is reported: $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ can very easily be prepared from $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WH}$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ and $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, a reaction in which sulfene ($\text{CH}_2=\text{SO}_2$)-insertion into metal-hydrogen-bonding may be involved.

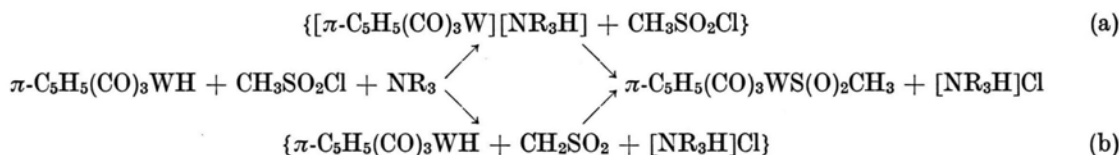
Die Darstellung von Sulfinato-Komplexen des Typs $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MS}(\text{O})_2\text{R}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) nach den bekannten Methoden² stößt bereits bei Molybdän, speziell bei Wolfram auf Schwierigkeiten³. Entweder verläuft die Reaktion nicht in gewünschter Weise unter NaX - bzw. HX -Abspaltung^{4,5}, oder die Reaktivität der W-C -Bindung gegenüber SO_2 ist zu gering^{4,6}. So konnte $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ (1) bislang nur unter sehr extremen Bedingungen mit 10-proz. Ausbeute durch SO_2 -Insertion in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WCH}_3$ erhalten wer-

den⁶. Erst kürzlich gelang WOJCICKI auf dem Wege über eine BF_3 -katalysierte SO_2 -Einschiebung und ein 1:1-Zwischenprodukt eine Ausbeuterverbesserung⁷.

Wir fanden nun, daß bei der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WH}$ und $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ in C_6H_6 bei 0°C erst dann eine Reaktion zu beobachten ist, wenn Triäthylamin zugetropft wird. Neben wenig $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ läßt sich nach der Aufarbeitung 1 in Form orangefarbener, 2–4 mm langer Nadeln isolieren. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit den von WOJCICKI⁶ angegebenen überein; darüber hinaus läßt sich 1 bei 40°C i. Vak. unzersetzt sublimieren, ab 80°C scheidet sich am Kühlfinger $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ ab.

In den IR- und ^1H -NMR-Spektren sind die entsprechenden Werte im Vergleich mit denen von WOJCICKI⁶ geringfügig verschoben. Die beiden für diese Tricarbonyl-Stufe (C_{3v} - bzw. C_s -Lokalsymmetrie)⁸ charakteristischen CO-Valenzabsorptionen der Rasse $\text{A}_1 + \text{E}$ bzw. $\text{A}' + (\text{A}' + \text{A}'')$ erscheinen bei 2059 (st) und 1974 (sst, b) cm^{-1} (in CHCl_3 -Lösung). Die niederfrequente Absorption ist naturgemäß breiter und leicht unsymmetrisch, aber nicht aufgespalten. Für Sulfinato-S-Verknüpfung sprechen eindeutig Lage und Frequenzdifferenz der SO_2 -Valenzabsorptionen (in cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ bei 1207 und 1196 (sst, Nujol-Suspension) bzw. bei 1209 und 1200 (sst, fest/KBr); $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bei 1043 und 1038 (st, Nujol-Suspension) bzw. bei 1054 und 1039 (st, fest/KBr). Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die CH_3 -Signale bei $\tau = 4,22$ ppm, die von C_5H_5 bei $\tau = 7,14$ ppm im erwarteten 3:5-Intensitätsverhältnis (CDCl_3 -Lösung, TMS als interner Standard).

Prinzipiell sind bei dieser Darstellungsart zwei Reaktionswege denkbar, was folgendes Schema verdeutlichen soll:



Ähnliche Darstellungsversuche, jedoch ohne Zusatz eines Amins, verliefen bisher erfolglos^{4,5}. Möglicherweise erleichtert die stabilisierende Quarternisierung des Amins den Angriff des Sulfonylchlorids und zwingt das Reaktionsgeschehen in die Richtung (a). Andererseits ist die Umsetzung von α -Alkylsulfonylchloriden mit Aminen die klassische Methode zur Darstellung der instabilen und reaktionsfreudigen Sulfene⁹. Ihr intermediäres Auftreten beweist eine Vielzahl von Reaktionsprodukten in der organischen Chemie^{9–12}. So sind Sulfen-Einschiebungsreaktionen in Element-Wasserstoff-Bindungen (Element = C, N, O, S)¹³ beschrieben

worden, unseres Wissens aber noch keine in eine Metall-Wasserstoff-Bindung (b), die zwangsläufig ein neues Syntheseprinzip für Sulfinato-Komplexe bedeuten würde und in Fällen stabiler Metall-Kohlenstoff-Bindungen wie z. B. der W-C -Bindung einer SO_2 -Einschiebung vorzuziehen wäre.

Die milden Reaktionsbedingungen dieser Methode erlauben sicherlich die erfolgreiche Darstellung thermisch empfindlicher bzw. noch unbekannter Sulfinato-Komplexe. Mechanismus und Anwendungsbreite dieser Reaktion werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Die spektroskopischen Messungen erfolgten an folgenden Geräten: IR 12 Gitterspektrograph von Beckman (IR) und A 60 A Kernresonanzgerät (60 MHz) der Firma Varian (^1H -NMR).

Sonderdruckanforderungen an Dr. INGO-PETER LORENZ, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1.

Sämtliche Arbeiten werden in einer gereinigten N₂-Atmosphäre unter Verwendung von getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt:

Zu 1,7 g (5,0 mMol) π -C₅H₅(CO)₃WH¹⁴ in 15 ml Benzol werden bei 0 °C 0,9 g (7,5 mMol) CH₃SO₂Cl vorsichtig zutropft, wobei Farbvertiefung nach hellrot, aber keine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach tropfenweiser Zugabe von 1,1 ml (8,0 mMol) N(C₂H₅)₃ wird die rotbraune Lösung noch 1 Stde. bei 25 °C gerührt, vom Niederschlag abgetrennt (D3) und bis zur Trockene eingengt; der Rückstand wird in etwa 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, die Lö-

sung filtriert und erneut eingedampft, wobei ein zäher roter Kristallbrei entsteht, der in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst wird. Nach vorsichtigem Austreiben des Lösungsmittels mit N₂ bilden sich tieforange-farbene Nadeln, die im Hochvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt etwa 65 Prozent.

(1) C₉H₈O₅SW (411,91)

Ber. C 26,22 H 1,94 S 7,78,

Gef. C 26,16 H 1,89 S 7,70.

Herrn Prof. Dr. E. LINDNER danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

- ¹ Koordinationsschemie ambivalenter Liganden, III. 2. Mitt.: I.-P. LORENZ, W. MENZL u. W. REUTHER, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **12**, 141 [1976].
- ² G. VITZTHUM u. E. LINDNER, *Angew. Chem.* **83**, 315 [1971]; *Angew. Chem. Int. Ed.* **10**, 315 [1971].
- ³ A. WOJCICKI, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 31 [1974].
- ⁴ M. GRAZIANI, J. P. BIBLER, R. M. MONTESANO u. A. WOJCICKI, *J. Organometal. Chem.* **16**, 507 [1969].
- ⁵ I.-P. LORENZ, eigene Untersuchungen.
- ⁶ J. O. KROLL u. A. WOJCICKI, *J. Organometal. Chem.* **66**, 95 [1974].
- ⁷ R. G. SEVERSON u. A. WOJCICKI, *Inorg. Chim. Acta* **14**, L 7 [1975].

- ⁸ P. S. BRATERMAN, *Metal Carbonyl Spectra*, p. 44, Academic Press, London 1975.
- ⁹ G. OPITZ, *Angew. Chem.* **79**, 161 [1967]; *Angew. Chem. Int. Ed.* **6**, 107 [1967].
- ¹⁰ W. E. TRUCE u. L. K. LIU, *Mech. React. Sulfur Compounds* **4**, 145 [1969].
- ¹¹ T. NAGAI u. N. TOKURA, *Int. J. Sulfur Chem.* **B 7**, 207 [1972].
- ¹² J. P. SNYDER, *J. Org. Chem.* **38**, 3965 [1973].
- ¹³ J. F. KING, *Acc. Chem. Research* **8**, 10 [1975].
- ¹⁴ T. S. PIPER u. G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 [1956].