

Preliminary communication

THIOANISOLYL-ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN

RUDOLF TAUBE und DIRK STEINBORN

Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer", Sektion Verfahrenscheme, Leuna-Merseburg, 42 Merseburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 16. November 1973)

α -Heteroatomsubstituierte Übergangsmetallorganische Verbindungen des Typs $(R_nX-CH_2)_mM(L)_x$ (X = Heteroatom, M = Übergangsmetall, L = Ligand) sollen, da sie einer β -Wasserstoffeliminierung nicht zugänglich sind, eine erhöhte Stabilität aufweisen [1]. Unter diesem Gesichtspunkt wurden in jüngster Zeit u.a. eine ganze Reihe von binären Trimethylsilylmethylverbindungen ($x = 0$) verschiedener Übergangsmetalle dargestellt und untersucht [2].

Organylübergangsmetallverbindungen mit Schwefel als α -ständigem Heteroatom sind bisher nur in komplexstabilisierter Form von King und Bisnette [3] beschrieben worden.

Durch Umsetzung der Cyclopentadienylcarbonylmetallatanionen $[CpM^+(CO)_n]^-$ ($M = Mo, W, Fe$) bzw. des $[Mn(CO)_5]^-$ mit CH_3SCH_2Cl konnten die entsprechenden Methylmercaptomethylmetallkomplexe $[CH_3SCH_2M(L)_x]$ in der σ - und/oder einer π -Form isoliert werden. In der sogenannten π -Verbindung ist unter Ausbildung eines Dreiringes auch der Schwefel über eines seiner freien Elektronenpaare am Zentralatom koordinativ gebunden [4]. Gemäss der bekannten konstitutionellen Äquivalenz zwischen der Vinylengruppe $-CH=CH-$ und dem zweibindigen Schwefel lässt sich das Fragment $-\underline{S}-CH_2-$ offenbar als ein Pseudoallylanion auffassen, das auch ein entsprechendes Koordinationsverhalten zeigen kann.

Wir stellten uns die Frage nach der Existenz und Konstitution binärer α -schwefelsubstituierter σ -Metallorganyle und wählten für unsere Untersuchungen das Thioanisolylanion $Ph-\underline{S}-CH_2^-$, das als Lithiumverbindung in THF leicht zugänglich ist [5,6].

Wie wir fanden, ist Lithiumthioanisolyl als THF- oder Triäthylendiaminaddukt auch in kristalliner Form durch Abkühlung der konzentrierten Lösungen in THF isolierbar. Die farblosen, gut kristallisierten Verbindungen sind unter Argon beständig und als definierte Ausgangsprodukte für weitere Umsetzungen von Nutzen. Auch eine Grignardierung von $PhSCH_2Cl$ ist in THF mit ca. 50 %iger Ausbeute möglich.

$LiCH_2SPh$ reagiert in THF mit $HgCl_2$ im Molverhältnis 2/1 praktisch quantitativ zu $Hg(CH_2SPh)_2$ (Fp. $134^\circ C$), im Molverhältnis 2/3 dagegen zu

$2 \text{Hg}(\text{CH}_2 \text{SPh})\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$. Letzteres ist auch durch Synproportionierung aus $\text{Hg}(\text{CH}_2 \text{SPh})_2$ und HgCl_2 in THF zugänglich. Beide Verbindungen sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum und NMR-Spektrum charakterisiert. $\text{Hg}(\text{CH}_2 \text{SPh})_2$ reagiert mit Li in THF entsprechend der Schlenk'schen Reaktion zu $\text{LiCH}_2 \text{SPh}$ und Hg, mit Zinkspänen in siedendem Xylol zu $\text{Zn}(\text{CH}_2 \text{SPh})_2$. Die Zinkverbindung kristallisiert aus Dioxan analysenrein in farblosen Nadeln und liefert bei der sauren Hydrolyse* in THF ausschliesslich Thioanisol.

Wesentlich anders verläuft die Reaktion von Lithiumthioanisolyll mit Kobalt(II)-Verbindungen. $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{THF}$, CoCl_2 oder $\text{Co}(\text{Acac})_2$ reagieren bei -78°C in THF mit 3 Äquivalenten $\text{LiCH}_2 \text{SPh}/\text{TÄD}^{**}$ im gleichen Lösungsmittel unter Ausbildung einer intensiv dunkelblauen Lösung, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur ab ca. -20°C tiefgrün färbt. Durch Ätherzugabe kann daraus eine braune kristalline Verbindung der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{Co}(\text{SPh})_3] \cdot \text{TÄD} \cdot 3.5 \text{THF}$ isoliert werden, deren Konstitution als ein Trithiophenolatokobaltat(II)-Komplex durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure (ergibt ausschliesslich PhSH), Umsetzung mit HgCl_2 zu $\text{Hg}(\text{SPh})\text{Cl}$, Vergleichssynthese aus $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{THF}$ und LiSPh in THF unter TÄD-Zusatz und magnetische Messung (μ_{eff} (293 K) 4.22 B.M.) bewiesen wurde. Danach ist die möglicherweise zunächst bei tiefer Temperatur gebildete Thioanisolylkobalt(II)-Verbindung nicht stabil und geht unter den genannten Bedingungen in einen Thiophenolatokomplex über. Das dabei abgespaltene CH_2 konnte in ca. 50 %iger Ausbeute als Äthylen neben Spuren Propylen gaschromatographisch nachgewiesen werden. Zusatz von Cyclohexen ergab kein Norcaran. Alle Versuche, durch Variation der Reaktionsbedingungen bzw. eine stabilisierende Komplexbildung mit 2,2'-Dipyridyl oder PPh_3 eine Thioanisolylverbindung zu isolieren, blieben bisher erfolglos.

Auch mit anderen Übergangsmetallhalogeniden, wie z.B. $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{THF}$ führte die entsprechende Umsetzung nur zu thiophenolathaltigen Reaktionsprodukten. Die Darstellung von Thioanisolylübergangsmetallverbindungen gelang bisher nur in Form geeigneter Komplexverbindungen.

So reagiert $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ mit $\text{LiCH}_2 \text{SPh} \cdot \text{TÄD}$ in einem Benzol-THF-Gemisch bei 5°C zu einer grünen Lösung, aus der sich nach entsprechender Aufarbeitung grüne Kristalle von $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_2 \text{SPh}$ isolieren liessen. Die Verbindung ist unter Argon bei Raumtemperatur beständig und lieferte bei der sauren Hydrolyse neben geringen Mengen $\text{PhSCH}_2 \text{CH}_2 \text{SPh}$ ausschliesslich PhSCH_3 . Führt man die Umsetzung bei Raumtemperatur durch, erweist sich das Reaktionsprodukt als thiophenolathaltig.

Zum Vergleich wurde der entsprechende Thiophenolatkomplex $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}$ durch Umsetzung von NiCp_2 mit LiSPh in einem Benzol-THF-Gemisch unter PPh_3 -Zusatz dargestellt. Die gleiche Verbindung ist auch aus dem bereits von Schropp [8] beschriebenen $(\text{CpNiSPh})_2$ mit PPh_3 in Benzol zugänglich. Zwischen $(\text{CpNiSPh})_2$ und $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}$ besteht offenbar ein Gleichgewicht, das bei Raumtemperatur weitgehend auf der Seite des PPh_3 -Komplexes liegt. $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_2 \text{SPh}$ und $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}$ sind durch Elemen-

*z.B. *p*-Toluolsulfonsäure.

**TÄD = Triäthylendiamin.

***Über die Darstellung von *o*-Organylverbindungen des Typs $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2\text{R}$ vgl. Zitat 7.

taranalyse, IR-, UV(vis.)- und NMR-Spektrum umfassend charakterisiert. Dem NMR-Spektrum des $\text{CpNi(PPh}_3\text{)CH}_2\text{SPh}$ in CS_2 (ca. 8 ppm, Multiplett, C_6H_5 ; 5.74 ppm, Singul. C_5H_5 ; 1.92 ppm, Dubl., CH_2 ; $J(\text{CH}_2-^{31}\text{P})$ 0.12 cps; TMS externer Standard) lässt sich entnehmen, dass erwartungsgemäss der Schwefel nicht am Zentralatom koordiniert ist.

Die Identifizierung der drei Nickelkomplexe nebeneinander ist NMR-spektroskopisch anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebung des sehr scharfen C_5H_5 -Protonensignals eindeutig möglich (in CS_2 mit TMS als externem Standard; $\text{CpNi(PPh}_3\text{)CH}_2\text{SPh}$: 5.74 ppm; $\text{CpNi(PPh}_2\text{)SPh}$: 5.67 ppm; $(\text{CpNiSPh})_2$: 5.12 ppm).

Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, dass NiCp_2 mit LiCH_2SPh /TÄD in einem Benzol-THF-Gemisch unter PPh_3 -Zusatz bei 5°C ein Reaktionsprodukt ergibt, dass zu 90 - 95% aus $\text{CpNi(PPh}_3\text{)CH}_2\text{SPh}$ und 5 - 10% $\text{CpNi(PPh}_3\text{)SPh}$ besteht, während sich ohne Phosphinzusatz unter CH_2 -Abspaltung $(\text{CpNiSPh})_2$ bildet.

Weiterhin gelang die Darstellung von Dicyclopentadienylnickeldithioanisolyl. Durch Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit 1.9 Äquivalenten LiCH_2SPh in einem Toluol-THF-Gemisch bei -20°C wurde eine rote Lösung erhalten, aus der sich nach Abfiltrieren des LiCl durch Pentanzugabe $\text{Cp}_2\text{Ti(CH}_2\text{SPh)}_2$ als gelboranges mikrokristallines Pulver isolieren liess.

Die Verbindung kann durch Umfällen aus Toluol/Pentan gereinigt werden und ist durch saure Hydrolyse, wobei ausschliesslich PhSCH_3 gebildet wird, Elementaranalyse und NMR-Spektrum charakterisiert. Erhitzen der benzolischen Lösung führt zur Bildung von $\text{Cp}_2\text{Ti(SC}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Cp}_2\text{TiSC}_6\text{H}_5$, wobei sich letzteres in Form tiefvioletter Kriställchen abscheidet.

In Analogie zur Darstellung anderer σ -Organyleisen(II)-phthalocyanine [9] liess sich durch Umsetzung von PhSCH_2Cl mit dem Eisen(0)-phthalocyaninkomplex $\text{Na}_2[\text{FePc}] \cdot x\text{THF}$ [10] in THF im Sinne einer oxydativen Addition $\text{Na[PhSCH}_2\text{FePc}] \cdot 4\text{THF}$ erhalten. Der in THF gut lösliche Komplex wurde aus der dunkelgrünen Reaktionslösung unter Zugabe von Äther in grünscharzen Kristallen isoliert und durch Elementaranalyse identifiziert. Er ist bei Raumtemperatur unter Luftabschluss völlig beständig und liefert bei saurer Hydrolyse ausschliesslich PhSCH_3 .

Nach unseren bisherigen Untersuchungen zeigen Thioanisolylübergangsmetallverbindungen eine konstitutionsabhängige Tendenz, unter CH_2 -Abspaltung in Thiophenolate überzugehen, wobei möglicherweise die zusätzliche Koordination des Schwefels am Zentralatom unter Ausbildung eines Dreiringes eine wesentliche Voraussetzung für diesen Reaktionsablauf sein könnte. Die Untersuchungen werden weitergeführt, eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle.

Für die NMR-spektroskopischen Messungen danken wir Herrn Dr. Höboldt und Herrn Dr. Benndorf, für die Aufnahme der Massenspektren Herrn Dr. Adler.

Literatur

- 1 G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland und G. Wilkinson, Chem. Commun., (1970) 1369.
- 2 C.S. Cundy, E.M. Kingston und M.F. Lappert, Advan. Organometal. Chem., 11 (1973) 253.
- 3 R.B. King und M.B. Bisnette, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 1267; Inorg. Chem., 4 (1965) 486.
- 4 E.R. de Gil und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3751.
- 5 E.J. Corey und D. Seebach, J. Org. Chem., 31 (1966) 4097.
- 6 D.A. Shirley und B.J. Reeves, J. Organometal. Chem., 16 (1969) 1.
- 7 H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida und N. Hagihara, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 86; H. Yamazaki, Y. Matsumoto, H. Kojima und N. Hagihara, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 25 (1968) 121.
- 8 W.K. Schropp, J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962) 1688.
- 9 R. Taube, H. Dreves und Tran Duc Hiep, Z. Chem., 9 (1969) 115; R. Taube und H. Dreves, Intern. Conf. Organometal. Chem., Moscow, 16 - 21 Aug. 1971; Abstr. I, S. 369.
- 10 R. Taube, Z. Chem., 6 (1966) 8.