

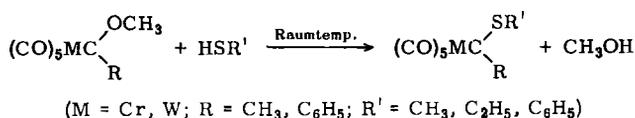
Ernst Otto Fischer, Manfred Leupold, Cornelius G. Kreiter und Jörn Müller

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XXXVI¹⁾

Mercaptocarben-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 29. Juli 1971)

Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0), Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) und Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-wolfram(0) reagieren mit Thiolen gemäß

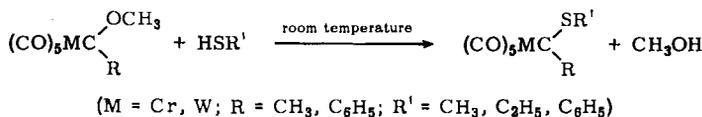


unter nucleophiler Substitution der Methoxygruppe zu den entsprechenden Mercaptocarben-pentacarbonyl-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0), (CO)₅MC(SR')R (1–7). Die Lage der jeweils kurzwelligsten ν_{CO}-Bande, die Energiebarriere für die Rotation um die Carbenkohlenstoffatom-Schwefel-Bindung, die Ionisierungspotentiale und die Dipolmomente der Mercaptocarben-Komplexe beweisen eine Mittelstellung der Mercaptocarben-Liganden zwischen den Alkoxy- und Aminocarben-Liganden hinsichtlich ihrer effektiven Ladungsübertragungsfähigkeit Ligand → Metall → CO.

Transition Metal Carbene Complexes, XXXVI¹⁾

Thiocarbenepentacarbonyl Complexes of Chromium(0) and Tungsten(0)

(Methylmethoxycarbene)pentacarbonylchromium(0), (phenylmethoxycarbene)pentacarbonylchromium(0), and (methylmethoxycarbene)pentacarbonyltungsten(0) react with thiols as follows:



Nucleophilic substitution of the methoxy group gives the corresponding thiocarbenepentacarbonyl complexes of chromium and tungsten, (CO)₅MC(SR')R (1–7). The position of the ν_{CO}-bands of shortest wavelength, the energy barrier for rotation about the carbene carbon-sulphur bond, the ionisation potentials, and the dipole moments of the thiocarbene complexes demonstrate that, in respect of their effective ligand→metal→CO charge transfer capability, the thiocarbene ligands lie between the alkoxy- and aminocarbene ligands.

¹⁾ XXXV. Mittell.: E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.*, im Druck.

Acyclische Übergangsmetall-carbonyl-Komplexe mit Alkoxy-carbenen und Amino-carbenen als Liganden sind seit einigen Jahren bekannt²⁻¹⁰. Ihre spektroskopische und röntgenographische Untersuchung erbrachte den Beweis, daß Eigenschaften und Bindungsverhältnisse dieser Verbindungen überwiegend von der Art des am Carbenkohlenstoffatom gebundenen Heteroatoms Sauerstoff bzw. Stickstoff bestimmt werden. Ergebnisse an Übergangsmetall-carbonyl-Komplexen mit Mercaptocarbenen als Liganden lagen hingegen bisher kaum vor⁷).

Darstellung

Es gelang uns nun, durch nucleophile Substitution der Methoxygruppe in Methyl- bzw. Phenyl-methoxycarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexen des Chroms und Wolframs mit Thiolen gemäß



	1	2	3	4	5	6	7
M	Cr	Cr	Cr	W	Cr	Cr	Cr
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R'	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅

erstmals systematisch eine Reihe von Übergangsmetall-pentacarbonyl-mercaptopcarben-Komplexen darzustellen.

Im Gegensatz zur Aminolyse von Alkoxy-carben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexen^{11,12} führt die Umsetzung von Alkoxy-carben-Komplexen mit Thiolen sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln nicht mehr zu einer Reaktion. Erst durch Zugabe sorgfältigst gereinigter Thiole zu festem Methoxycarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplex konnten Mercaptocarbenliganden in Übergangsmetall-carbonyl-Komplexe eingeführt werden.

Die Isolierung der neuen Verbindungen erfolgte mittels Säulenchromatographie. Bei den Verbindungen **1-4** gelang dies ohne wesentliche Zersetzung erst bei Temperaturen unterhalb von -10° , zur Reinigung der Verbindungen **5-7** war zusätzlich Hochvakuumdestillation bei $+30^\circ$ erforderlich.

- 2) E. O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.* **76**, 645 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 580 (1964); E. O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2245 (1967).
- 3) E. O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968).
- 4) E. O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.* **102**, 1495 (1969).
- 5) E. O. Fischer und A. Riedel, *Chem. Ber.* **101**, 156 (1968).
- 6) E. O. Fischer und E. Offhaus, *Chem. Ber.* **102**, 2449 (1969).
- 7) E. O. Fischer und U. Klabunde, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 7141 (1967).
- 8) E. O. Fischer und J. A. Connor, *J. chem. Soc. [London]* **A 1969**, 578.
- 9) E. O. Fischer und H. J. Kollmeier, *Angew. Chem.* **82**, 325 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 309 (1970).
- 10) E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, C. G. Kreiter, J. Müller und R. D. Fischer, *J. organomet. Chem.* **22**, C39 (1970).
- 11) B. Heckl, H. Werner und E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **80**, 847 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 817 (1968).
- 12) H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl und C. G. Kreiter, *J. organomet. Chem.* **28**, 367 (1971).

Eigenschaften

Sämtliche neuen Komplexe sind luftempfindliche, in Wasser unlösliche, in allen organischen Lösungsmitteln gut lösliche, tiefrote Verbindungen. Ihre Lösungen sind bei Raumtemperatur selbst unter Stickstoff wenig stabil. Die Verbindungen 1–4 kristallisieren in tiefroten Nadeln, 5–7 treten als dunkelrote Öle auf. Tab. 1 faßt einige ihrer Eigenschaften zusammen.

Tab. 1. Eigenschaften der Mercaptocarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexe

Verbindung		Farbe	Schmp.	Dipolmoment (20°, Cyclohexan)
(CO) ₅ CrC(SCH ₃)CH ₃	1	rot	34°	4.53 D
(CO) ₅ CrC(SC ₂ H ₅)CH ₃	2	rot	29°	5.14 D
(CO) ₅ CrC(SC ₆ H ₅)CH ₃	3	rotbraun	67°	4.93 D
(CO) ₅ WC(SCH ₃)CH ₃	4	rot	34°	4.95 D
(CO) ₅ CrC(SCH ₃)C ₆ H ₅	5	dunkelrot	Öl	4.73 D
(CO) ₅ CrC(SC ₂ H ₅)C ₆ H ₅	6	dunkelrot	Öl	4.84 D
(CO) ₅ CrC(SC ₆ H ₅)C ₆ H ₅	7	dunkelrot	Öl	4.54 D

Spektren und Struktur

IR-Spektren: ν_{CO} -Bereich

Die Infrarotspektren der Mercaptocarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexe des Chroms und Wolframs zeigen im ν_{CO} -Bereich das typische Bild monosubstituierter Hexacarbonyle mit zwei Banden der Rasse A₁ und einer der Rasse E entsprechend der lokalen C_{4v}-Symmetrie der Cr(CO)₅-Gruppierung. Die längerwellige A₁-Bande scheint bei den Komplexen 1, 2 und 4 mit der E-Bande zusammenzufallen.

Tab. 2. ν_{CO} -Spektren der Mercaptocarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexe des Chroms und Wolframs in n-Hexan (LiF-Prisma)

Verbindung		A ₁	E	A ₁
(CO) ₅ CrC(SCH ₃)CH ₃	1	2061m	1953vs	1953vs
(CO) ₅ CrC(SC ₂ H ₅)CH ₃	2	2059m	1954vs	1954vs
(CO) ₅ CrC(SC ₆ H ₅)CH ₃	3	2060m	1961vs	1948sh
(CO) ₅ WC(SCH ₃)CH ₃	4	2068m	1948vs	1948vs
(CO) ₅ CrC(SCH ₃)C ₆ H ₅	5	2060m	1963vs	1949s
(CO) ₅ CrC(SC ₂ H ₅)C ₆ H ₅	6	2060m	1962vs	1949s
(CO) ₅ CrC(SC ₆ H ₅)C ₆ H ₅	7	2063m	1968vs	1956s

Aus den IR-Spektren kann ferner gefolgert werden, daß die Abweichung von der oktaedrischen Struktur bei allen Komplexen relativ gering ist. Es erschien daher gerechtfertigt, mit Hilfe eines von Cotton und Kraihanzel¹³⁾ für reine C_{4v}-Symmetrie angegebenen gültigen Systems von Säkulargleichungen die Kraftkonstanten der ν_{CO} -Strettschwingungen zu bestimmen.

¹³⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

Tab. 3. CO-Kraftkonstanten der Mercaptocarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexe des Chroms und Wolframs in mdyn/Å

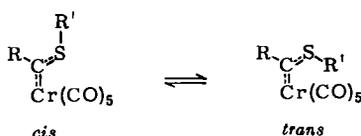
Verbindung		k_1	k_2	k_i
(CO) ₅ CrC(SCH ₃)CH ₃	1	15.58	15.93	0.26
(CO) ₅ CrC(SC ₂ H ₅)CH ₃	2	15.59	15.93	0.26
(CO) ₅ CrC(SC ₆ H ₅)CH ₃	3	15.47	16.02	0.24
(CO) ₅ WC(SCH ₃)CH ₃	4	15.52	15.91	0.29
(CO) ₅ CrC(SCH ₃)C ₆ H ₅	5	15.48	16.04	0.24
(CO) ₅ CrC(SC ₂ H ₅)C ₆ H ₅	6	15.48	16.03	0.24
(CO) ₅ CrC(SC ₆ H ₅)C ₆ H ₅	7	15.59	16.11	0.23

Die ν_{CO} -Frequenzen der zur Rasse A₁ gehörenden Schwingungen der Mercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)- und -wolfram(0)-Komplexe zeigen durchweg niedrigere Werte als bei den bereits bekannten Alkoxy-carben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexen²⁻⁴⁾ mit gleichen Substituenten R und R', sie liegen jedoch stets bei höheren Wellenzahlen als bei den entsprechend substituierten Aminocarben-pentacarbonyl-metall-Komplexen^{7,8)}. In Übereinstimmung damit liegen auch die Werte der Kraftkonstanten k_1 für die Streckschwingung der *trans*-ständigen CO-Gruppe zwischen den entsprechenden Werten von Alkoxy- und Aminocarben-Komplexen. Dies läßt auf eine größere Fähigkeit zur Ladungsübertragung von Mercaptocarben-Liganden gegenüber Alkoxy-carben-Liganden schließen. ν_{CO} -Frequenzen und Kraftkonstanten sprechen somit für eine Mittelstellung der Mercaptocarben-Liganden zwischen ihren Alkoxy- und Aminocarben-Analogen hinsichtlich ihres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses.

Die Variation der am Schwefelatom und Carbenkohlenstoffatom gebundenen Substituenten verändert die effektive Ladungsübertragung des Mercaptocarben-Liganden praktisch nicht; selbst der Ersatz von Alkylgruppen durch Arylreste hat offensichtlich keinen wesentlichen Einfluß auf das Donor-Akzeptor-Verhalten des Mercaptocarben-Liganden.

¹H-NMR-Spektren

Die von anderer Seite durchgeführte Röntgenstrukturanalyse am Methylphenyl-mercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)¹⁴⁾ bewies für den Carbenliganden eine planare Anordnung des Carbenkohlenstoffatoms, der drei direkt an ihm gebundenen Atome Chrom, C_{Methyl} und Schwefel sowie des C_{Phenyl}, das am Schwefelatom gebunden ist. Dieser Befund, wie insbesondere der experimentell ermittelte Carbenkohlenstoff-Schwefel-Abstand von 1.69 Å (C-S = ~ 1.82 Å; C=S = ~ 1.55 Å) beweisen einen beträchtlichen π -Bindungsanteil an der C_{Carben}-S-Bindung. Mit diesem ist zwangsläufig die Möglichkeit von *cis-trans*-Isomerie verknüpft, da der partielle Doppelbindungscharakter eine Rotation um die C_{Carben}-S-Bindung erschweren sollte.



¹⁴⁾ R. J. Hoare und O. S. Mills, J. chem. Soc. [London], Dalton Trans., im Druck 1972.

Während bei Aminocarben-¹⁵⁾ und Alkoxy-carben-pentacarbonyl-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0)¹⁶⁾ die ¹H-NMR-Signale jeweils beider Isomere eindeutig erkennbar waren, zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der Mercaptocarben-pentacarbonyl-Komplexe des Chroms und Wolframs für die Protonen der SR'-Gruppierung sowohl bei hohen als auch tiefen Temperaturen stets nur ein einziges Signal. Da die Röntgenstrukturanalyse für Methylphenylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0) (3)¹⁴⁾ im kristallinen Zustand die *cis*-Konfiguration erwiesen hat, können aufgrund der sterischen Verhältnisse in Mercaptocarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexen die gefundenen SR'-Protonensignale wohl eindeutig den *cis*-Isomeren zugeordnet werden.

Tab. 4. ¹H-NMR-Signale der Mercaptocarben-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) (1–7). Multiplizität^{a)}, τ-Werte (int. TMS), relat. Intensitäten^{b)}, Kopplungskonstanten und Lösungsmittel^{c)}

(CO) ₅ M—C _R ^{SR'}		M	R	R'	τ _R	τ _{SCH₃}	τ _{SCH₂}	τ _{C₆H₅}	τ _{SCH₂CH₃}	J _{HH} (Hz)
<i>Chloroform-d₁</i>										
1	Cr	CH ₃	CH ₃	CH ₃	16.50(3)	17.35(3)				
2	Cr	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	16.47(3)		46.86(2)		38.67(3)	7.0
3	Cr	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	16.72(3)			m2.62(5)		
4	W	CH ₃	CH ₃	CH ₃	16.40(3)	17.06(3)				
5	Cr	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	m3.35(2) m2.72(3)	17.77(3)				
6	Cr	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	m3.27(2) m2.69(3)		47.31(2)		38.87(3)	7.0
7	Cr	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	m3.27(2) m2.73(3)			m3.27(2) m2.73(3)		
<i>Benzol-d₆</i>										
1	Cr	CH ₃	CH ₃	CH ₃	17.30(3)	18.59(3)				
2	Cr	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	17.10(3)		47.92(2)		39.40(3)	7.0
3	Cr	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	17.12(3)			m3.40(2) m3.14(3)		
4	W	CH ₃	CH ₃	CH ₃	17.53(3)	18.77(3)				
5	Cr	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	m3.72(2) m3.16(3)	18.62(3)				
6	Cr	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	m3.62(2) m3.15(3)		48.04(2)		39.65(3)	7.0
7	Cr	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	m3.54(2) m3.05(3)			m3.54(2) m3.05(3)		

^{a)} Multiplizität als hochgestellte Zahl vor dem τ-Wert; m = Multipl. e.

^{b)} Relat. Intensität in Klammern.

^{c)} 10–15 Proz. Lösungen.

Der geringeren Elektronegativität des Schwefelatoms entsprechend sind die chemischen Verschiebungen der *S*-Methyl- und *S*-Äthylprotonen in den *cis*-Isomeren der Mercaptocarben-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) größer als die der Alkylprotonen am Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom in den entsprechenden *cis*-konfigurierten Isomeren von Alkoxy- und Aminocarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexen. Gegenüber organischen Modellsubstanzen wie z. B. H₃C—C₆H₄—SCH₃ (τ = 7.67)¹⁷⁾ sind die *S*-Alkylprotonen der Mercaptocarben-Liganden jedoch durchweg deutlich weniger abgeschirmt. Dies deutet auf eine positive Partialladung am Schwefelatom hin.

¹⁵⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **15**, 147 (1968).

¹⁶⁾ C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Angew. Chem. **81**, 780 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 761 (1969).

¹⁷⁾ C. G. Kreiter, unveröffentlichte Untersuchungen.

Der verminderten Elektronegativität des Schwefelatoms im Vergleich zu Sauerstoff und Stickstoff zufolge sollte nun der induktive Elektronenabzug aus der $C_{\text{Carben}}-\text{CH}_3$ -Gruppe in Mercaptocarben-Komplexen gering sein. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der $\text{CH}_3-C_{\text{Carben}}$ -Gruppe in Mercaptocarben-Komplexen weisen jedoch auf eine überraschend starke Polarisierung der $C-H$ -Bindungen in der C_{Carben} -Methylgruppe hin. Dieser induktive Elektronenabzug folgt weiterhin auch aus einem H/D-Austausch-Experiment. Während Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) und Methylaminomethylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) bei 80° in Aceton- d_6 völlig stabil sind, stellt man bei Methylmethylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0) (**1**) bei dieser Temperatur einen raschen, unkatalysierten H/D-Austausch fest. Mithin scheinen also die $C-H$ -Bindungen der C_{Carben} -Methylgruppe des Mercaptocarben-Komplexes am stärksten polarisiert zu sein.

Der Nachweis des aus der Röntgenstrukturanalyse gefolgerten Doppelbindungsanteils der $C_{\text{Carben}}-S$ -Bindung gelang $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch¹⁸⁾ an den Verbindungen **1** und **5**. Werden Lösungen dieser Komplexe erwärmt, so stellt man mit steigender Temperatur eine geringe reversible Verbreiterung des SCH_3 -Signals fest, die bei weiterer Temperatursteigerung wieder verschwindet. Diese Erscheinung kann nur eine gehinderte Rotation um die $C_{\text{Carben}}-S$ -Bindung bzw. Inversion am S-Atom zur Ursache haben. Da bei Alkoxy- und Aminocarben-Komplexen der rotatorische Umlagerungsmechanismus schon früher bewiesen wurde¹²⁾, neigen wir auch hier zur Annahme, daß eine gehinderte Rotation die beiden möglichen Isomeren ineinander überführt. Daß nur eine geringfügige Signalverbreiterung beobachtet wird, ist darauf zurückzuführen, daß in allen Proben *ein* Isomeres mit sehr viel höherer Konzentration vorliegt als das andere. Die maximale Signalverbreiterung stellt somit den Koaleszenzpunkt der SCH_3 -Signale der beiden Isomeren dar. Die Konzentration des weniger bevorzugten Isomeren ist so gering, daß dessen $^1\text{H-NMR}$ -Signale nicht mehr eindeutig beobachtet werden konnten.

Für die beiden untersuchten Verbindungen **1** und **5** fanden sich Koaleszenztemperaturen von 68° bzw. $84^\circ \pm 2^\circ$. Unter gewissen Vorbehalten¹⁹⁻²¹⁾ kann eine Parallelität zwischen der Koaleszenztemperatur und der Aktivierungsenergie, die zum Prozeß des Zusammenfallens der Signale notwendig ist, angenommen werden. Vergleicht man die für Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) gefundenen Aktivierungsenergien und Koaleszenztemperaturen ($T_c = -26.5^\circ$; $\Delta G^\ddagger = 11.9$ kcal/Mol) mit den beiden obigen Werten, so kann man auf einen höheren Doppelbindungscharakter zwischen Carbenkohlenstoffatom und Heteroatom in Mercaptocarben-Komplexen gegenüber Alkoxy-carben-Komplexen schließen. Die Rotationsbarriere um die $C_{\text{Carben}}-S$ -Bindung schätzen wir auf $15-18$ kcal/Mol. Ferner scheint bei **5** der Doppelbindungsanteil stärker ausgeprägt zu sein als bei **1**. Dies steht mit der geringeren Neigung der Phenylgruppe zur Elektronenabgabe in Einklang. Daraus

18) J. W. Emsley, J. Feeney und H. Sutcliffe, High-resolution NMR, p. 366, McGraw Hill, New York 1959.

19) H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. chem. Physics **25**, 1228 (1956).

20) M. T. Rogers und J. C. Woodbrey, J. phys. Chem. **66**, 540 (1962).

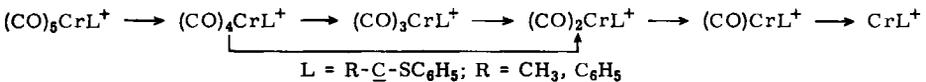
21) A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Mainzer, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3185 (1966).

sollte an sich eine geringere Abschirmung der SCH₃-Gruppe in **5** folgen. Mit τ 7.77 ist jedoch die Abschirmung höher als in **1** (τ 7.35). Da jedoch in allen Mercaptocarben-pentacarbonyl-Komplexen mit hoher Wahrscheinlichkeit die Mercaptocarben-Liganden nahezu ausschließlich in der *cis*-Konfiguration vorliegen, so kommt im Phenylmethylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0) die SCH₃-Gruppe über dem C₆H₅-Ring zu liegen. Dies hat einen starken, die Abschirmung erhöhenden Einfluß zur Folge.

Die Bevorzugung der *cis*-Konfiguration im Liganden bei Mercaptocarben-Komplexen kann auch als eine Folge des überraschend kleinen Winkels zwischen Carbenkohlenstoffatom, Schwefelatom und der am Schwefel gebundenen Alkyl- bzw. Arylgruppe angesehen werden. Die Röntgenstrukturanalyse von Methylphenylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0) (**3**)¹⁴ zeigt nämlich, daß der C_{Carben}-S-C_{Phenyl}-Winkel in diesem Komplex nur 108.7° beträgt, während bei den früher untersuchten Alkoxy- und Aminocarben-Komplexen der entsprechende Winkel zwischen Carbenkohlenstoff, Heteroatom und Alkylrest stets größere Werte als 120° annimmt. Es wäre daher denkbar, daß sich in einer *trans*-Konfiguration der am Schwefelatom gebundene Alkyl- bzw. Arylrest und die benachbarten *cis*-CO-Gruppen räumlich bereits stark behindern.

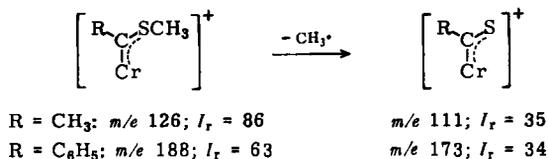
Massenspektren

In den Massenspektren (50eV) der Mercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe erscheint bei *m/e* 52 die dem Cr⁺-Fragment zugehörige Linie stets als intensivstes Signal. Der Masselinie des jeweiligen Molekülions folgen in allen Chrom-Komplexen übereinstimmend die Linien, welche durch die stufenweise Abspaltung der CO-Gruppen entstehen.

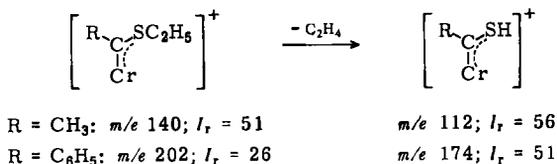


In den beiden Komplexen **3** und **7** mit der Gruppierung -SC₆H₅ am Carbenkohlenstoffatom werden im Zuge der CO-Abspaltung zwei CO-Moleküle gekoppelt eliminiert. Da aus positiven Ionen erfahrungsgemäß stets die stark rückbindenden Liganden zuerst abgespalten werden, spricht die bevorzugte Eliminierung der CO-Gruppen für das geringere π -Akzeptorvermögen der Mercaptocarben-Liganden im Vergleich zu Kohlenmonoxid.

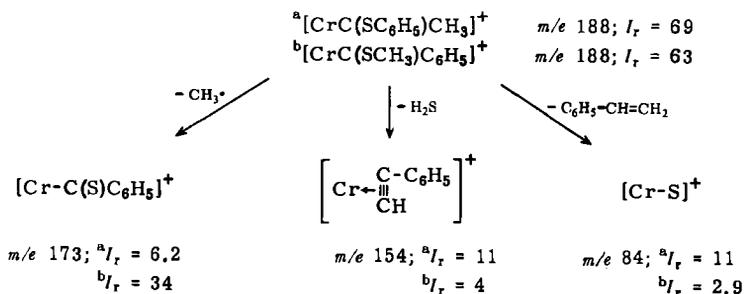
Für die weitere Fragmentierung des CrL⁺-Ions ist ein einheitliches Abspaltungsschema für alle Komplexe nicht mehr erkennbar. Die Abspaltung der am Schwefelatom gebundenen Methylgruppe in den beiden Methylmercapto-Komplexen **1** und **5** führt zu einem relativ stabilen Thioacylmetall-Ion (*I_r* = relative Intensität bezogen auf Cr⁺).



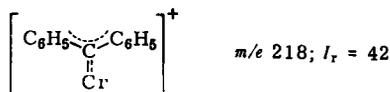
Hingegen wird bei den beiden Äthylmercapto-Derivaten **2** und **6** jeweils ein Äthylenmolekül eliminiert.



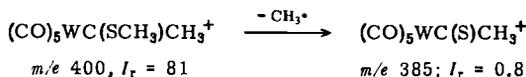
Der Zerfall der Ionen CrC(SC₆H₅)CH₃²²) und CrC(SCH₃)C₆H₅ läßt sich übereinstimmend durch folgendes Schema charakterisieren:



Im Spektrum von (CO)₅CrC(SC₆H₅)C₆H₅ (**7**) ist das Auftreten eines Diphenylcarben-chrom-Fragments bemerkenswert.



Das Massenspektrum von Methylmethylmercaptocarben-pentacarbonyl-wolfram(0) (**4**) zeigt überraschenderweise zwei Fragmentierungsfolgen für die stufenweise Eliminierung der fünf CO-Gruppen. Die Liniengruppen bei *m/e* 400, 372, 344, 316, 288 und 260 (bezogen auf ¹⁸⁶W) kennzeichnen die Abspaltungsfolge vom Molekülion (CO)₅WC(SCH₃)CH₃⁺ bis zum Ion WC(SCH₃)CH₃⁺, während die um 15 Einheiten nach niedrigeren *m/e*-Werten verschobenen, weitaus weniger intensiven Massenpeaks nur durch die primäre Eliminierung eines CH₃-Radikals aus der SCH₃-Gruppe des Molekülions gemäß



und anschließende Abspaltung der fünf CO-Gruppen entstanden sein können.

Ionisierungspotentiale

Da die Ionisierungspotentiale wie die ν_{CO}-Spektren eine Möglichkeit bieten, die Größe der Ladungsübertragung eines Carbenliganden auf das Zentralatom abzuschätzen, können die aus IR-Messungen gewonnenen Aussagen durch Messung der Auftrittspotentiale der Molekülionen von Carben-carbonyl-Komplexen gefestigt werden.

²²) J. Müller und J. A. Connor, Chem. Ber. **102**, 1148 (1969).

Aus der relativ niedrigen Lage der Ionisierungspotentiale aller bisher untersuchten Carben-carbonyl-metall-Komplexe kann einerseits gefolgert werden, daß das erste abgelöste Elektron aus einem gefüllten Metall-d-Orbital stammen muß, andererseits ist aus den Werten der Auftrittspotentiale ersichtlich, daß die verschiedenen Carbenliganden stärkere Ladungsüberträger darstellen als CO-Gruppen^{22, 23}.

Tab. 5. Ionisierungspotentiale von Carben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen, bez. auf Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) als Standard

$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	7.46 eV ²²⁾
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3$ (1)	7.30 eV
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$	7.30 eV ²²⁾
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	7.26 eV
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{SCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (5)	7.08 eV
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NHCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	7.04 eV
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ (3)	7.17 eV ^{*)}
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	7.02 eV ²²⁾

*) Der in l. c.²²⁾ angegebene frühere Wert ist zu streichen.

Ein Vergleich der Ionisierungspotentiale der Mercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe mit den Werten analog substituierter Alkoxy-carben- und Amino-carben-Komplexe von Chrom(0) verdeutlicht die Mittelstellung der Mercaptocarben-Komplexe hinsichtlich des Ausmaßes des Elektronentransfers vom Carbenliganden zum Metallpentacarbonylrest und bestätigt somit das zunehmende σ -Donor/ π -Akzeptor-Vermögen der Carbenliganden in der Reihenfolge Alkoxy-carben < Mercaptocarben < Aminocarben.

Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der Mercaptocarben-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) zeigen im sichtbaren Absorptionsbereich eine scharfe und intensive Bande zwischen 21000 und 22000/cm. Im Bereich von 28000–31000/cm erscheint zusätzlich eine weniger intensive, flache Schulter. Da diese Schultern sehr breit sind und zudem im langwelligen Anstieg der intensiven Bande im UV-Bereich zwischen 39000 und 41000/cm liegen, ist ihre Bestimmung nicht sehr genau.

Die Extinktionskoeffizienten $\log \epsilon_{\text{max}}$ liegen für die Bande im sichtbaren Bereich durchweg in der Größenordnung 3.7–4.0, für die breite Bande um 40000/cm beträgt $\log \epsilon_{\text{max}}$ 4.5–4.6.

Die Lage der beiden Banden im sichtbaren und ultravioletten Bereich variiert nur wenig und zeigt keinen charakteristischen Einfluß der Substituenten am Carbenkohlenstoff- und Schwefelatom. Beim Übergang vom Chrom-Komplex 1 zum analogen Wolfram-Komplex 4 findet eine hypsochrome Verschiebung um ca. 1000/cm statt. Der Ersatz der Methylgruppe durch den Phenylrest bringt durchweg eine langwellige Verschiebung um 550–700/cm mit sich.

²³⁾ J. Müller und M. Herberhold, J. organomet. Chem. 13, 399 (1968).

Wir schreiben die Bande im sichtbaren Absorptionsbereich aufgrund ihrer Lage und Intensität einem erlaubten Übergang von charge transfer-Charakter zu. Intensität und Lage des Absorptionsmaximums lassen den Schluß zu, die Bande einer π - π^* -Elektronenüberführung vom Zentralatom in den Carbenliganden zuzuordnen. Das höchste besetzte Molekülorbital der Komplexe besitzt bekanntlich energetisch weitgehend den Charakter einer 3d-Funktion des Zentralatoms. Hingegen sollte das energetisch niedrigste nichtbesetzte Molekülorbital überwiegend durch das erste π^* -Orbital des Carbenliganden beschrieben werden können. Eine eindeutige Erklärung des Elektronenübergangs, der für die Entstehung der Absorption im UV-Bereich bei 40000/cm verantwortlich ist, kann bislang noch nicht gegeben werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich ebenfalls um einen charge transfer-Übergang.

Tab. 6. Elektronenspektren der Mercaptocarben-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) in n-Hexan

Verbindung		$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Verbindung		$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]
(CO) ₅ CrC(SCH ₃)CH ₃	1	21 650 (29500) 40700	(CO) ₅ CrC(SCH ₃)C ₆ H ₅	5	21 100 (30 000) 39 250
(CO) ₅ CrC(SC ₂ H ₅)CH ₃	2	21 700 (31 000) 40750	(CO) ₅ CrC(SC ₂ H ₅)C ₆ H ₅	6	21 000 (30500) 41 000
(CO) ₅ CrC(SC ₆ H ₅)CH ₃	3	21 600 (28000) 40900	(CO) ₅ CrC(SC ₆ H ₅)C ₆ H ₅	7	21 050 (30 200) 40 800
(CO) ₅ WC(SCH ₃)CH ₃	4	22 700 (28200) 40950			

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an Mercaptocarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexen und die Röntgenstrukturanalyse am Methylphenylmercaptopcarben-pentacarbonyl-chrom(0) (3) zeigen, daß in ihnen wie bei den analogen Alkoxy- und Aminocarben-Komplexen das Carbenkohlenstoffatom sp²-hybridisiert ist. Es bildet wieder das Zentrum eines σ -Bindungssystems, dem ein delocalisiertes π -Elektronensystem überlagert ist. Im Rahmen des letzteren muß nach den Ergebnissen der physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden eine starke (2p-3p) π -Überlappung zwischen dem unbesetzten 2p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms mit einem der beiden freien 3p-Elektronenpaare des Schwefelatoms angenommen werden. Allerdings dürften daneben auch (2p-3d) π -Wechselwirkungen zwischen C_{Carben}- und S-Atom noch eine gewisse Rolle spielen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

1. *IR-Spektren*: Zur Aufnahme im ν_{CO} -Bereich diente ein Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21. Sämtliche Spektren wurden in n-Hexan bei ca. 20° mit LiF-Optik aufgenommen.

2. Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit einem Varian-A-60-Gerät an 10- bis 15proz. Lösungen in Chloroform- d_1 bzw. in Benzol- d_6 aufgenommen.

3. Zur Aufnahme der *Massenspektren* und zur Messung der *Ionisierungspotentiale* diente ein Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Ionenquellen AN4 bzw. TO4. Die Ionisierungspotentiale wurden nach dem Extrapolationsverfahren von Warren²⁴⁾ bestimmt.

4. Die Aufnahme der *Elektronenspektren* erfolgte mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II an n-Hexan-Lösungen der Komplexe.

5. *Darstellung der Komplexe*: Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff. Sämtliche Lösungsmittel sowie Thiole waren mit Stickstoff gesättigt, die Lösungsmittel zusätzlich über CaH_2 getrocknet. Das zum Chromatographieren verwendete Kieselgel²⁵⁾ wurde bei 140° i. Hochvak. ausgeheizt und unter Stickstoff aufbewahrt.

Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0), *Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* und *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-wolfram(0)* wurden wie früher hergestellt^{3,4)}; die verwendeten Thiole waren handelsübliche Produkte.

a) *Methylmethylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)* (1): In ein mit 0.5 g (2 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* beschicktes, auf -30° gekühltes Bombenrohr werden aus einer lecture bottle 10 ccm (200 mMol) *Methylmercaptan*²⁶⁾ einkondensiert. Die zunächst orangefelbe Lösung färbt sich unter Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur innerhalb von 5–6 Stdn. tiefrot. Anschließend wird das Mercaptan i. Hochvak. entfernt; das zurückbleibende rotbraune Öl wird in 10 ccm n-Hexan aufgenommen und bei -10° an einer 20×4 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Nach der Abtrennung der vorweglaufenden gelben Zone des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials wird die tiefrote Zone des *Mercaptocarben-Komplexes* bei ca. $8-10^\circ$ eluiert. Das Eluat wird i. Ölpumpenvak. vom Lösungsmittel befreit. Es hinterbleibt ein rotes Öl, das mehrere Stdn. bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet wird. Bei tiefen Temperaturen kristallisiert es in tiefroten Nadeln vom Schmp. 34° ; Zers. ab ca. 65° , Ausb. 0.35 g (63%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

$\text{CrC}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$ (266.2) Ber. Cr 19.53 C 36.09 H 2.27 O 30.05 S 12.05
Gef. Cr 19.73 C 36.12 H 2.34 O 29.90 S 12.30
Mol.-Gew. 266 (massenspektrometr.)

b) *Methyläthylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)* (2): Durch Zugabe von 10 ccm (135 mMol) *Äthylmercaptan*²⁷⁾ zu 0.5 g (2 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* in einem 50-ccm-Kölbchen mit zusätzlichem Hahnansatz für Inertgas bei Raumtemperatur erhält man bei gutem Rühren innerhalb von 4–6 Stdn. eine tiefrote Lösung, die wie unter a) weiterbearbeitet wird. Schmp. 29° , tiefrote Nadeln, Zers. ab ca. 65° . Ausb. 0.38 g (68%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

$\text{CrC}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$ (280.2) Ber. Cr 18.55 C 38.57 H 2.88 O 28.55 S 11.44
Gef. Cr 18.51 C 38.85 H 3.01 O 28.60 S 11.40
Mol.-Gew. 280 (massenspektrometr.)

²⁴⁾ J. W. Warren, Nature [London] **165**, 810 (1950).

²⁵⁾ Kieselgel der Fa. Merck, Darmstadt, Korngröße 0.05–0.20 mm.

²⁶⁾ Fa. Schuchardt, München (Matheson).

c) *Methylphenylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)* (3): Eine Mischung von 0,5 g (2 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* und 10 ccm (100 mMol) *Thiophenol*²⁷⁾ wird bei Raumtemperatur ca. 48 Stdn. gerührt. Nach dem Abziehen des Thiophenols bei Raumtemperatur verbleibt ein dunkelbraunes Öl, welches an einer 30 × 3 cm-Kieselgelsäule in n-Hexan unter Wasserkühlung chromatographiert wird. Das Eluat der dunkelbraunen, langsamer wandernden Zone des *Mercaptocarben-Komplexes* wird vom Lösungsmittel befreit. Bei mehrstdg. Trocknen i. Hochvak. kristallisiert der verbleibende Rückstand in dunkelbraunen Kristallen mit Oberflächenglanz vom Schmp. 67°, die sich bereits bei Raumtemperatur schnell zersetzen. Ausb. 0,26 g (40%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

$\text{CrC}_{13}\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$ (328.3) Ber. Cr 15.84 C 47.56 H 2.46 O 24.36 S 9.77
Gef. Cr 15.99 C 47.62 H 2.50 O 24.60 S 9.22
Mol.-Gew. 328 (massenspektrometr.)

d) *Methylmethylmercaptocarben-pentacarbonyl-wolfram(0)* (4): Durch Einkondensieren von 10 ccm (200 mMol) *Methylmercaptan* in ein mit 0,5 g (1,25 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-wolfram(0)* beschicktes Bombenrohr bei -30° und Aufarbeitung der Reaktionslösung wie unter a) erhält man den *Mercaptocarben-Komplex von Wolfram(0)* in tiefroten Nadeln vom Schmp. 34°; Zers. ab ca. 90°, Ausb. 0,41 g (78%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

$\text{WC}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$ (398.0) Ber. W 46.19 C 24.14 H 1.52 O 20.09 S 8.06
Gef. W 46.50 C 24.24 H 1.59 O 20.00 S 7.70
Mol.-Gew. 398 (massenspektrometr.)

e) *Phenylmethylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)* (5): Wie unter a) werden 0,62 g (2 mMol) *Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* mit 10 ccm (200 mMol) *Methylmercaptan* behandelt. Das nach dem Abziehen des überschüss. Methylmercaptans i. Hochvak. verbleibende Öl wird bei Wasserkühlung an einer 40 × 3 cm-Kieselgelsäule chromatographiert, wobei das Eluat der tiefroten Zone in mehreren Fraktionen aufgefangen wird. Die erste Fraktion wird vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl wird durch Hochvakuumdestillation bei 30° an einen eisgekühlten Finger gereinigt. Ausb. 0,26 g (40%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{18}\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$ (328.3) Ber. Cr 15.84 C 47.56 H 2.46
Gef. Cr 15.36 C 47.00 H 2.52 Mol.-Gew. 328 (massenspektrometr.)

f) *Phenyläthylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)* (6): In einem 50-ccm-Kölbchen mit zusätzlichem Hahnansatz für Inertgas werden 0,62 g (2 mMol) *Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* in 10 ccm (135 mMol) *Äthylmercaptan* gelöst und bei Raumtemperatur 6–8 Stdn. gerührt. Anschließend wird wie unter e) verfahren. Rotbraunes Öl, Zers. ab ca. 45°, Ausb. 0,33 g (43%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$ (342.3) Ber. Cr 15.20 C 49.14 H 2.94 O 23.37 S 9.35
Gef. Cr 15.59 C 49.32 H 3.11 O 22.40 S 9.30
Mol.-Gew. 342 (massenspektrometr.)

g) *Phenylphenylmercaptocarben-pentacarbonyl-chrom(0)* (7): Bei analoger Arbeitsweise wie unter f) erhält man aus 0,62 g (2 mMol) *Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* und 10 ccm (100 mMol) *Thiophenol* den *Mercaptocarben-Komplex* als rotes Öl, welches sich bereits ab 35° zersetzt. Ausb. 0,18 g (24%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$ (390.3) Ber. Cr 13.32 C 55.39 H 2.59
Gef. Cr 13.94 C 56.22 H 2.81 Mol.-Gew. 390 (massenspektrometr.)

²⁷⁾ Fa. Merck, Darmstadt.