

Desulfurierungsreaktionen mit Eisencarbonyl-Verbindungen: Carbonyl(dioxolanylidene)eisen-Komplexe aus Thionocarbonaten¹⁾

Jörg Daub^{*a}, Gisela Endress^a, Ulrich Erhardt^a, Kurt H. Jogun^{b*}, Joachim Kappler^a, Alois Laumer^a, Roland Pfiz^a und John J. Stezowski^{b**}

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg^a,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg^{**}), und

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart^b,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart

Eingegangen am 5. Oktober 1981

Die Desulfurierung von Thionocarbonaten **3** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gibt je nach Energiequelle unterschiedliche Reaktionsprodukte. Bei der thermischen Reaktion (105 °C, Toluol) entstehen Tetracarbonyl(dioxolanylidene)eisen(0)-Komplexe **4** und Olefine **2**. Durch Bestrahlung entsteht ebenfalls **4**, außerdem werden Clusterverbindungen der Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}$ (dioxolanylidene) (**5**) isoliert. Bei allen Reaktionen wird außerdem $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ (**6**) gebildet. Eine Röntgenstrukturanalyse von **4j** zeigte den Dioxolanylidene-Liganden in der axialen Position einer trigonalen Bipyramide. (Dioxolanylidene)eisen(0)-Verbindungen sind „Ylide mit inverser Bindungspolarisation“ (**15**).

Desulfurization Reactions with Iron Carbonyl Compounds: Carbonyl(dioxolanylidene)iron Complexes from Thionocarbonates¹⁾

Desulfurizations of thionocarbonates **3** with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ yield tetracarbonyl(dioxolanylidene)iron(0) complexes **4** and olefins **2** under thermal conditions. Photochemical conditions lead to **4** and cluster compounds with the formula $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}$ (dioxolanylidene) (**5**). In all reactions $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ (**6**) was also isolated. The carbene complexes are characterized spectroscopically. An X-ray structure analysis of the tetracarbonyliron carbene complex **4j** shows the dioxolanylidene ligand in the axial position of a distorted trigonal bipyramid. (Dioxolanylidene)iron(0) complexes are “ylides with inverse bond polarizations” (**15**).

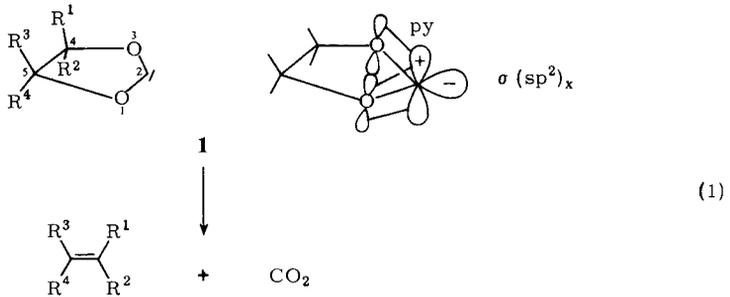
1,3-Dioxolan-2-yliden (**1**) ist als Komplex oder nicht komplexierte Verbindung Zwischenstufe bei zahlreichen chemischen und biochemischen Reaktionen^{2,3)}. Von der Elektronenstruktur her ist **1** als nucleophiles Carben einzuordnen⁴⁾.

Carbokation- und Carbanion-Elektronenstrukturteile stehen orthogonal zu einander. Durch die molekülspezifische π -Delokalisation der positiven Ladung wird **1** mit seinem doppelt besetzten σ -Orbital ein Nucleophil. **1** ist thermodynamisch labil und

*) Röntgenstrukturanalyse.

**) Dieses Manuskript entstand während eines Aufenthalts als visiting professor im Department of Chemistry der University of Utah, Salt Lake City. J. D. dankt Prof. P. J. Stang und der University of Utah für die freundliche Aufnahme.

zerfällt in Alken **2** und Kohlendioxid (1). Diese Reaktion ist als cheletrope Reaktion zu klassifizieren, wobei im Falle eines synchronen Reaktionsablaufs Retention an den Kohlenstoffen C-4 und C-5 [siehe (1)] postuliert wurde⁵⁾.



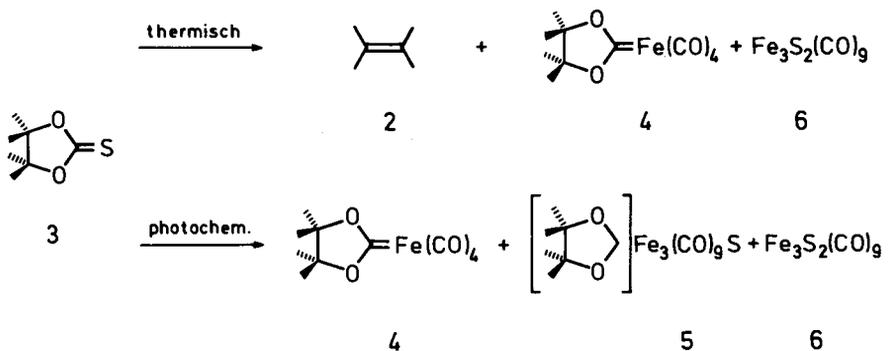
Carbene als reaktive Zwischenstufen können an Übergangsmetallen fixiert werden⁶⁾. Je nach Stabilisierung entstehen dabei langlebige Übergangsmetall-Komplexe oder wiederum kurzlebige Zwischenstufen. Durch die Komplexbildung und die damit verbundene Änderung in der Elektronenstruktur wird das Reaktionsverhalten entscheidend beeinflusst.

Im folgenden wird über die Bildung von Carbonyl(dioxolanylideneisen)-Komplexen **4** durch Gruppenübertragung von 1,3-Dioxolanylideneisen **1** aus Thionocarbonaten **3** mittels Eisencarbonylen berichtet. Dabei war der Ausgangspunkt dieser Untersuchungen, die desulfurierende Wirkung von Fe(0)-Verbindungen für eine Olefinsynthese auszunutzen^{1, 2g, 7)}.

Synthese

Die Dioxolanylideneisen-Komplexe **4** werden thermisch oder photochemisch aus den entsprechenden Thionocarbonaten **3** und Fe(CO)₅ dargestellt. Bei der thermischen Reaktion erweist sich Toluol, bei der photochemischen Reaktionsdurchführung Tetrahydrofuran als geeignetes Lösungsmittel. Beiden Methoden sind Grenzen gesetzt. Bei der

Schema 1. Desulfurierung von Thionocarbonaten **3** mit Fe(CO)₅ unter thermischen und photochemischen Bedingungen

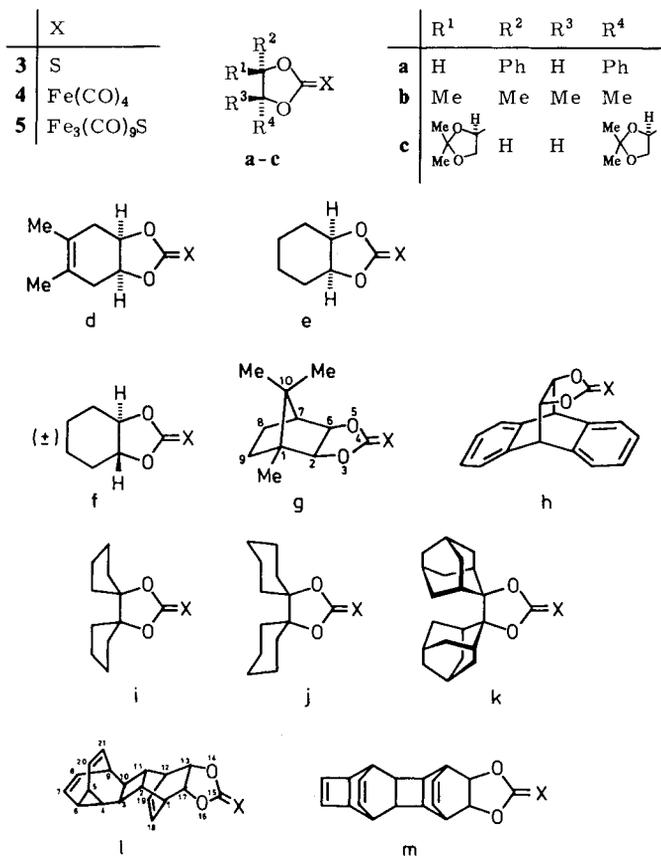


Thermoreaktion entstehen die Olefine **2** und die Carben-Komplexe **4**. Dabei hängt das Verhältnis der Ausbeuten von **2**:**4** entscheidend von den Substituenten an C-4 und C-5 ab⁸⁾. Bei den Photolysen werden neben den einkernigen Carben-Komplexen auch mehrkernige Cluster-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}(\text{Dioxolanylid})$ (**5**) gebildet. Bei beiden Reaktionen entsteht außerdem $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ (**6**)⁹⁾.

Tab. 1. Tetracarbonyl(1,3-dioxolan-2-yliden)eisen(0)-Komplexe **4**. Darstellung aus **3** und $\text{Fe}(\text{CO})_5$

4	Synthese ^{a)}	% Ausb.	4	Synthese ^{a)}	% Ausb.
a	ph	57	g	th	65
b	ph	12	h	th	22
b	th	78	i	th	40
c	ph	35	j	th	40
d	th	53	k	ph	21
e	th	33	l	th	35
f	th (in THF)	10	m	th	33

a) th: thermisch in Toluol, ph: photochemisch in THF.



Die Tetracarbonyleisen-Komplexe **4a** und **k** konnten nur photochemisch in brauchbaren Ausbeuten erzeugt werden, unter thermischen Bedingungen werden die entsprechenden Olefine isoliert. Zur Synthese von **4b** ist die thermische Reaktion zu bevorzugen. Bei der Umsetzung von **3b** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Benzol konnten nach chromatographischer Aufarbeitung **4b**, **5b** und **6** isoliert werden. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Anwendungsbreite des Synthesepinzips zur Darstellung einkerniger Carbenkomplexe **4**. Von den dreikernigen Clustern **5** wurden **5b**, **j** und **k** dargestellt.

Spektroskopische Eigenschaften der einkernigen Carben-Komplexe **4**

Röntgenstrukturanalyse*)

Von der Dispiroverbindung **4j** konnten durch langsame Kristallisation aus Petroläther geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Abb. 1 zeigt die stereoskopische Projektion¹⁰⁾ der Molekülstruktur, in Tab. 2 sind die Atomkoordinaten, in Tab. 3 die Bindungslängen und in Tab. 4 die Bindungswinkel zusammengefaßt¹¹⁾.

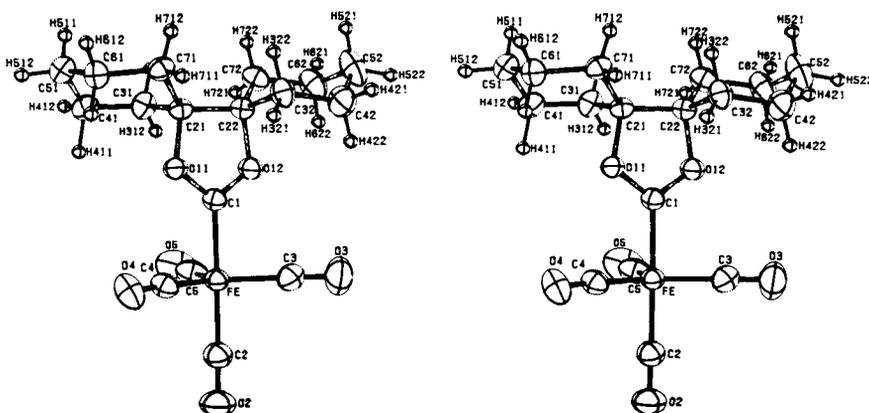


Abb. 1. Stereoskopische Projektion von **4j**. C, O und Fe sind mit ihren Schwingungsellipsoiden dargestellt, diese entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit

Die Molekülstruktur von **4j** im Kristall entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit dem Carben-Liganden in der axialen Position. Die Struktur des Komplexes weicht deutlich von der maximal möglichen C_s -Symmetrie ab; desgleichen der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Strukturteil von der C_{3v} -Symmetrie. Insgesamt ist die Molekülstruktur der Punktgruppe C_1 zuzuordnen. Quantitativ zeigt sich diese Anordnung durch den Bindungswinkel $\text{C1} - \text{Fe} - \text{C2} = 179.26(6)^\circ$ und die in Abb. 2 angegebene Projektion entlang der Achse $\text{C1} - \text{Fe} - \text{C2}$.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50087, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

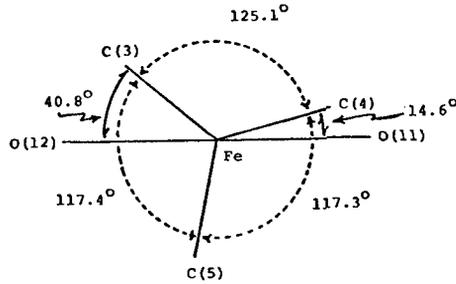


Abb. 2. Molekülstruktur von 4j, dargestellt als Projektion auf die äquatoriale Ebene (C3 - C4 - C5 - Fe)

Tab. 2. Lagekoordinaten von 4j. Standardabweichungen stehen in Klammern

Atom	10 ³ x	10 ³ y	10 ³ z	Atom	10 ³ x	10 ³ y	10 ³ z
Fe	11457(1)	2894(1)	3689(1)	C(5)	10237(2)	2108(1)	3641(2)
C(1)	9667(1)	3476(1)	3708(1)	O(5)	9445(2)	1613(1)	3626(2)
O(11)	9111(1)	3784(1)	4708(1)	C(31)	6468(2)	3451(1)	4840(1)
O(12)	8792(1)	3594(1)	2727(1)	C(41)	6551(2)	3309(1)	6235(1)
C(21)	7546(1)	4057(1)	4435(1)	C(51)	6277(2)	4013(1)	6959(1)
C(22)	7617(1)	4154(1)	3013(1)	C(61)	7404(2)	4603(1)	6592(1)
C(2)	13143(2)	2345(1)	3692(1)	C(71)	7352(1)	4753(1)	5196(1)
O(2)	14214(2)	1995(1)	3709(1)	C(32)	8256(2)	4891(1)	2606(1)
C(3)	11931(2)	3308(1)	2232(1)	C(42)	8509(2)	4918(1)	1207(1)
O(3)	12253(2)	3581(1)	1315(1)	C(52)	7044(3)	4754(1)	493(2)
C(4)	12018(2)	3239(1)	5192(1)	C(62)	6427(2)	4005(1)	865(1)
O(4)	12422(1)	3445(1)	6145(1)	C(72)	6194(2)	3955(1)	2267(1)

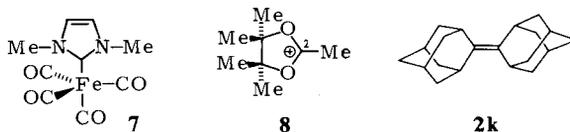
Tab. 3. Bindungslängen von 4j in pm. Standardabweichungen stehen in Klammern

Fe-C(1)	190.5(1)	C(41)-C(51)	152.7(2)
Fe-C(2)	179.5(2)	C(51)-C(61)	152.4(2)
Fe-C(3)	180.3(2)	C(61)-C(71)	153.2(2)
Fe-C(4)	180.0(1)	C(22)-C(32)	152.8(2)
Fe-C(5)	179.4(2)	C(22)-C(72)	152.2(2)
C(1)-O(11)	132.1(2)	C(32)-C(42)	153.3(2)
C(1)-O(12)	131.5(2)	C(42)-C(52)	152.2(3)
O(11)-C(21)	149.3(2)	C(52)-C(62)	152.8(3)
O(12)-C(22)	149.3(2)	C(62)-C(72)	153.4(2)
C(21)-C(22)	154.7(2)	C(2)-O(2)	114.2(2)
C(21)-C(31)	153.0(2)	C(3)-O(3)	114.9(2)
C(21)-C(71)	152.4(2)	C(4)-O(4)	114.5(2)
C(31)-C(41)	152.9(2)	C(5)-O(5)	114.1(2)

Tab. 4. Bindungswinkel von **4j** in (°). Standardabweichungen stehen in Klammern

C(1)FeC(2)	179.26(6)	O(11)C(21)C(31)	106.38(10)
C(1)FeC(3)	89.12(7)	O(11)C(21)C(71)	106.59(10)
C(1)FeC(4)	90.41(6)	C(31)C(21)C(22)	113.89(11)
C(1)FeC(5)	87.02(7)	C(31)C(21)C(71)	111.71(11)
C(2)FeC(3)	91.55(7)	O(12)C(22)C(21)	99.86(9)
C(2)FeC(4)	88.96(7)	O(12)C(22)C(32)	106.21(10)
C(2)FeC(5)	92.93(8)	O(12)C(22)C(72)	107.33(10)
C(3)FeC(4)	125.11(7)	C(21)C(22)C(32)	114.13(11)
C(3)FeC(5)	117.44(8)	C(32)C(22)C(72)	111.27(11)
C(4)FeC(5)	117.33(7)	C(21)C(31)C(41)	112.84(12)
FeC(2)O(2)	179.15(15)	C(31)C(41)C(51)	110.88(13)
FeC(3)O(3)	178.72(15)	C(41)C(51)C(61)	110.48(13)
FeC(4)O(4)	177.58(13)	C(51)C(61)C(71)	112.12(12)
FeC(5)O(5)	178.79(17)	C(61)C(71)C(21)	112.40(11)
FeC(1)O(11)	124.74(9)	C(22)C(32)C(42)	112.03(12)
FeC(1)O(12)	123.76(10)	C(32)C(42)C(52)	110.63(14)
O(11)C(1)O(12)	111.45(11)	C(42)C(52)C(62)	110.29(14)
C(1)O(11)C(21)	109.87(10)	C(52)C(62)C(72)	111.64(14)
C(1)O(12)C(22)	110.16(10)	C(62)C(72)C(22)	112.44(13)
O(11)C(21)C(22)	100.15(9)		

Vom Imidazolinyliiden-Komplex **7** unterscheidet sich **4j** charakteristisch¹²⁾. Der Carbenligand ist in **7** zur äquatorialen Ebene geneigt, der Winkel zwischen den beiden axialen Kohlenstoff-Zentren und dem zentralen Fe ist 167.6°. Durch diese Krümmung werden die beiden benachbarten äquatorialen CO-Gruppen bis zu einem Winkel von 134.9° aufgeweitet. Offensichtlich sind im Dioxolanyliiden-Komplex **4j** sterische Wechselwirkungen zwischen dem Carben-Ligand und den äquatorialen CO-Gruppen allein nicht entscheidend für die Stereochemie.



Der heterocyclische Ring des Carben-Liganden in **4j** ist nicht eben (Diederwinkel O11 – C21 – C22 – O12 = 27.2(1)°). Dadurch stehen die Wasserstoffatome der Spirocyclohexane auf Lücke. Die Cyclohexanringe haben die Sesselkonformation, die Dioxolan-Sauerstoffe nehmen dabei axiale Positionen ein. Zwei Bindungslängen sind noch von Interesse. Die mittlere C – O-Bindungslänge zwischen Carben-Kohlenstoff

und Dioxolan-Sauerstoff in **4j** ist 131.8 pm. Diese Bindungslänge liegt zwischen den mittleren Werten einer C–O-Einfachbindung (141 pm) und einer C=O-Doppelbindung (122 pm) und liegt im gleichen Bereich wie die mittlere Bindungslänge im Carbokation **8** (C–O = 126 pm)^{13,14}.

Massenspektren

Die Massenspektren von **4** zeigen die stufenweise Abspaltung der CO-Liganden, die Intensität der Fragmentensignale variiert allerdings stark. Die Maxima liegen bei den Signalen $[M - 3 \text{ CO}]^+$ oder $[M - 4 \text{ CO}]^+$, die Minima für alle Komplexe bei $[M - 2 \text{ CO}]^+$, das somit die niedrigste Stabilität hat.

Für den Zerfall von $[M - 2 \text{ CO}]^+$ können zwei unterschiedliche Wege nachgewiesen werden:



Für die Abspaltung des Carben-Liganden spricht das Auftreten von $[\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ in den MS-Spektren. Tab. 5 zeigt einen Ausschnitt aus den Massenspektren von einigen Tetracarbonyl(dioxolanylideneisen-Komplexen **4**.

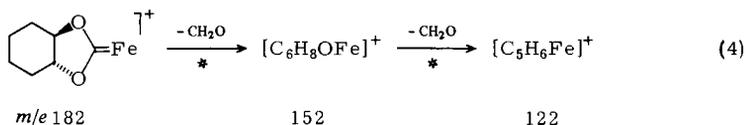
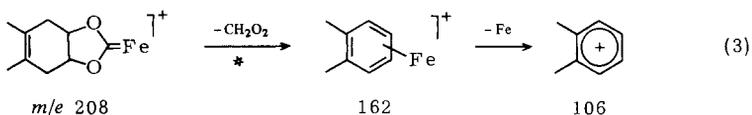
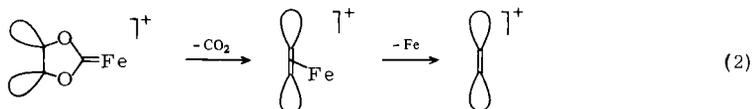
Tab. 5. Auszug aus den Massenspektren der Dioxolanylideneisen-Komplexe **4**^{a)}

	M^+	$(M - \text{CO})^+$	$(M - 2 \text{ CO})^+$	$(M - 3 \text{ CO})^+$	$(M - 4 \text{ CO})^+$	$(\text{Alken})^+$	
a	392	364	336	308		180	
	10	10	12	25		90	
b	296	268	240	212	184	84	
	65	90	22	95	88	90	
d	320	292	264	236	208		
	33	39	20	100	78		
e	294	266	238	210	182		
	15	18	11	50	100		
f	294	266	238	210	182		
	16	24	6	42	100		
g	348	320	292	264	236		
	13	11	1	98	100		
h	416	388	360	332	304	204	178
	5	5	<1	10	25	90	100
i	348	320	292	264	236		
	12	12	3	91	100		
j	376	348	320	292	264		
	11	10	1	100	80		
k	480	452	424	396	368	268	
	4	3	<1	36	7	100	
l	446	418	390	362	334	234	
	1	3	4	100	8	3	

^{a)} Obere Zahl: *m/e*, untere Zahl Intensität in %.

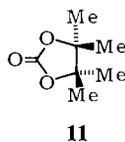
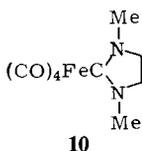
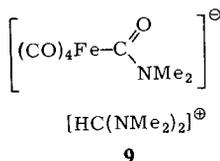
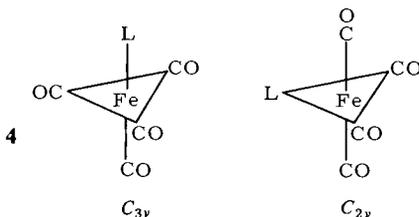
Die besondere Labilität der Spiroverbindung **4k** wird auch durch das Massenspektrum dokumentiert. Der intensivste Peak hat *m/e* = 268 und entspricht dem Ion von Biadamantyliden (**2k**).

An folgenden charakteristischen Beispielen sind Fragmentierungen des Dioxolanyli- den-Liganden in Abhängigkeit von den Substituenten an C-4 und C-5 gezeigt: **4g** und die spiroverknüpften Verbindungen **4i** und **j** fragmentieren entsprechend Gleichung (2) unter Abspaltung von CO_2 und Fe. Bei dem sechsringanelierten Carben-Komplex **4d** wird ein anderes Zerfallsschema gefunden (Gleichung 3). Die Abspaltung von CH_2O_2 ist durch einen metastabilen Peak charakterisiert. Für **4e** wird ein der Gleichung (3) entsprechendes Zerfallsschema gefunden. Der *trans*-verknüpfte Komplex **4f** verhält sich nach Gl. (4). Es wird zweimalige Abspaltung eines Bruchstückes der Massenzahl 30 gefunden.



Infrarotspektren

Verbindungen der Struktur $(\text{CO})_4\text{FeL}$ können im Falle einer bipyramidalen Struktur in zwei Stereoisomeren auftreten, die unter Annahme eines Substituenten mit Rotationssymmetrie im Idealfall C_{2v} oder C_{3v} -Symmetrie besitzen können. Die IR-Spektren geben mit dem CO-Bereich einen Hinweis auf die Stereochemie: Für die Verbindung mit C_{3v} -Symmetrie sind drei ($2A_1 + E$) und für die C_{2v} -Symmetrie vier ($2A_1 + B_1 + B_2$)



IR-aktive Schwingungsbanden zu erwarten¹⁵⁾. Abb. 3. zeigt den CO-Bereich von **4b** in Abhängigkeit der Aufnahmetechnik. Der Einfluß von Substituenten L in $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ auf die CO-Banden wird durch den Vergleich der Verbindung **4b** mit den Verbindungen **9** (IR (CH_3CN): 2005, 1992, 1895, 1875 cm^{-1})¹⁶⁾ und **10** (IR (Hexan): 2044, 1963, 1938 cm^{-1})¹⁷⁾ deutlich.

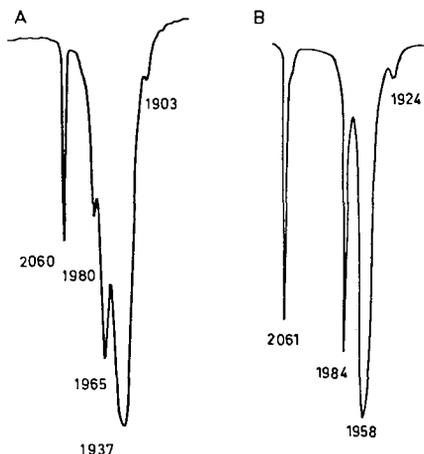


Abb. 3. IR-Spektren von **4b** (CO-Schwingungsbereich), aufgenommen A in KBr¹⁸⁾, B in Cyclohexan

Die Schulter im Lösungsmittel-Spektrum von **4b** bei 1958 cm^{-1} und die Aufspaltung dieser Bande bei anderen Dioxolanylid-Komplexen (Tab. 11) und das Auftreten von vier Banden im KBr-Spektrum weist auf die Störung der idealen C_{3v} -Symmetrie von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ (**4**) hin, wie dies auch durch die Röntgenstrukturanalyse gezeigt wird. Der IR-Vergleich von **4**, **9** und **10** zeigt, daß in dieser Reihenfolge die Lokalisierung von negativer Ladung am Fe zunehmen muß und damit eine Erhöhung der Rückbindung zu den π^* der CO-Gruppen erfolgt.

¹³C-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte) der Kohlenstoffe des Dioxolanylidens und der CO-Gruppen in **4** nehmen in folgender Reihenfolge zu:



Die vier CO-Gruppen geben nur ein Signal. Dies zeigt, wie bei vergleichbaren $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ -Verbindungen, eine schnelle Stereoisomerisierung der bipyramidalen Anordnung und einen damit verbundenen Austausch von äquatorialen und axialen Liganden¹⁹⁾. Die ¹³C-NMR-Spektroskopie ist geeignet, Verbindungen mit dem Dioxolan-Strukturteil zu unterscheiden. Dies wird durch Tab. 6 deutlich gemacht. Das C-2-Signal ist bei dem Carben-Komplex **4b** am deutlichsten nach tiefem Feld verschoben. Sowohl niedrige Elektronendichte an C-2 als auch paramagnetische Terme des $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Strukturteils müssen zur chemischen Verschiebung beitragen^{16,21)}.

Tab. 6. ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindungen mit dem Dioxolan-Strukturteil

	C-2	δ -Werte in ppm		CO	
		C-4, 5	CH_3		
11	153.9	85.9	22.4		in CDCl_3
8 ²⁰⁾	187.1	101.8	21.7		in CD_3CN
3b	190.9	90.9	22.1		in CDCl_3
5j	240.8	98.6		213.0	in C_6D_6
4b	251.2	92.2	21.5	215.3	in C_6D_6

Chiroptische Eigenschaften von **4g**

Die optische Aktivität von **4g** beruht auf der Asymmetrie im „Terpen“-Liganden. Da von (+)-(1*R*)-Campher bei der Synthese-Sequenz ausgegangen wurde, entspricht die absolute Konfiguration der in **4g**²²⁾ angegebenen. Der spezifische Drehwert für **4g** ist $[\alpha]_{436}^{25} = -68^\circ$ in Cyclohexan ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Das CD-Spektrum in Cyclohexan ($c = 1.60 \cdot 10^{-3}$ mol/l) ergibt folgende Daten $\lambda(\Delta\epsilon)$: 375 (0.08), 285 (+ 0.13), 218 nm (+ 0.47), negativ bei kürzeren Wellenlängen²³⁾. Die kleinen $\Delta\epsilon$ -Werte weisen darauf hin, daß in **4g** der Fünfring-Heterocyclus nahezu planar sein muß und damit keinen Beitrag zu den chiroptischen Eigenschaften liefern kann. Die Chiralität ist somit allein auf eine vom Chromophor weit entfernte Störung zurückzuführen²⁴⁾.

Spektroskopische Eigenschaften der Clusterverbindungen **5**

Durch Massenspektrometrie konnte **5k** infolge der Thermolabilität nur wenig charakterisiert werden: Als Peak mit der höchsten Massenzahl wurde bei $m/e = 268$ der Molekülpeak des Biadamantylidens (**2k**) erhalten. Das weitere Fragmentierungsmuster entspricht dem von **2k**. **5b** und **j** sind thermostabiler. Mit Felddesorption konnte am Beispiel **5j** der Molekülpeak ($m/e = 660$) für die Summenformel $\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ (Dioxolanylid) nachgewiesen werden. Ausschnitte des MS-Spektrums von **5b** sind in Tab. 7 aufgelistet: Zunächst werden die Carbonylgruppen abgespalten, „metastabile“ Signale können für einzelne Fragmentierungen nachgewiesen werden. Die Fragmentierung $M^+ - 10 \text{ CO}$ muß durch Abspaltung aus dem Carbenstrukturteil kommen. Analoge Fragmente $M - 5 \text{ CO}$ werden auch bei den einkernigen Carbenkomplexen beobachtet.

Abb. 4 zeigt den Carbonylbereich der IR-Spektren von **5b**. In CCl_4 sind fünf scharfe CO-Schwingungen bei 2073, 2054, 2025, 2013 und 1988 cm^{-1} zu erkennen sowie zwei breite Banden bei 1955 und 1883 cm^{-1} mit geringerer Intensität. Das KBr-Spektrum weist ein ähnliches Bandenmuster, allerdings mit verhältnismäßig höherer Intensität der Signale bei niedrigerer Energie auf. Die Signale bei 1887 (CCl_4) und 1883 cm^{-1} (KBr) müssen η^2 -gebundenen CO-Gruppen zugeordnet werden²⁵⁾. Das ^{13}C -NMR-Spektrum gibt weitere Informationen über die Molekülstruktur. Der Dioxolanylid-Kohlenstoff C-2 in **5j** hat eine chemische Verschiebung $\delta = 240.8$ (Tab. 6 und 14) und liegt damit im gleichen Bereich wie bei **4j** ($\delta = 249.6$, Tab. 13). Somit muß der Heterocyclus als η^1 -Dioxolanylid gebunden sein. Die CO-Gruppen sind im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur isochron. Bei Temperatursenkung auf -80°C ist eine Linienverbrei-

terung für das Signal der CO-Gruppen nachweisbar. Offensichtlich erfolgt in **5**, wie bei ähnlichen Clusterverbindungen, eine rasche Umorientierung der CO-Gruppen²⁶⁾.

Tab. 7. Massenspektrum von **5b**, Aufnahmebedingungen: 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 120°C

Fragment-Ion	<i>m/e</i>	rel. Int. %	metastab. Peak <i>m*</i> <i>m/e</i>
M ⁺	580	9	
M ⁺ – CO	552	4	497.42
M ⁺ – 2 CO	524	5	
M ⁺ – 3 CO	496	9	441.58
M ⁺ – 4 CO	468	3	413.67
M ⁺ – 5 CO	440	16	385.78
M ⁺ – 6 CO	412	25	357.90
M ⁺ – 7 CO	384	100	
M ⁺ – 8 CO	356	36	
M ⁺ – 9 CO	328	9	
M ⁺ – 10 CO	300	20	
(Fe ₃ S) ⁺	200	28	
(Fe ₂ S) ⁺	144	16	

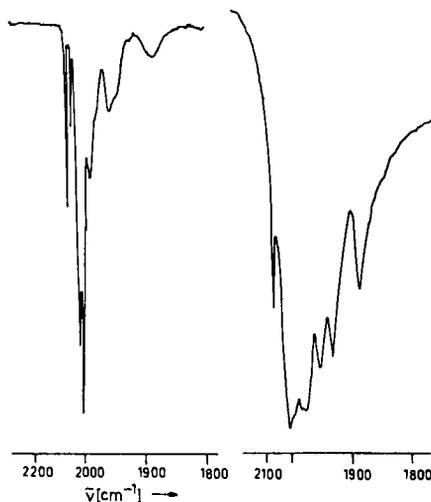
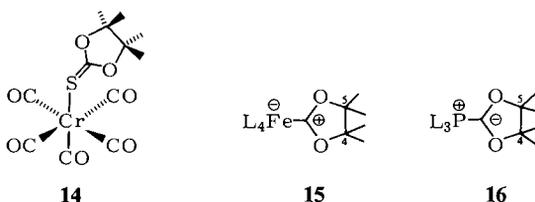


Abb. 4. Carbonylbereich der IR-Spektren von **5b**, in CCl₄ und als KBr-Preßling

Nach den spektroskopischen Daten müssen die Verbindungen **5** als neue Beispiele der Gruppe der Clusterverbindungen Fe₃(CO)₉XY (**13**) angesehen werden. Dabei sollte in Lösung ein schnelles und dynamisches Gleichgewicht **5A** ⇌ **5B** ⇌ **5C** vorliegen²⁷⁾. Die bisher bekannten Verbindungen mit der Struktur **13** haben als Liganden X, Y die Gruppen S, Se, Te, PR, NR und CO^{9,28)}. Mit **5** wird die Reihe durch das Beispiel X = S und

dem werden Desulfurierungsreaktionen mit Gruppenübertragungen gefunden^{1,30}. Die Substituenten am Thiocarbonyl-Kohlenstoff haben darauf einen entscheidenden Einfluß.

Für das Zweikomponentensystem Eisencarbonyl und Thionocarbonat wird das in Schema 2 gezeigte chemische Verhalten postuliert. Die ausgezogenen Linien sind experimentell bestätigt, für die gestrichelt gezeichneten Reaktionswege konnten bisher keine Hinweise erbracht werden. Allerdings wird die Bildung der vergleichbaren Thionocarbonat-Komplexe **14** bei Metallen der VI-Hauptgruppe beobachtet^{31,32}. Die Bildung von **4** und **6** aus **5** wird bei den Aufnahmen der Massenspektren von **5** stets beobachtet. Es muß angenommen werden, daß dies auf den thermischen Zerfall vor der Elektronenstoßionisation zurückzuführen ist.



Struktur von **4**

Bezeichnend für **4** ist die Axialposition des Dioxolanylidene-Liganden in der trigonalen Bipyramide und die Verdrehung des Dioxolanylidene-Restes um die Fe – C (Carben)-Bindung. Für beide Phänomene gibt die MO-Theorie eine Deutung auf der Grundlage der Elektronenstruktur.

Substituenten mit schwacher π -Elektronenakzeptor-Stärke und guter σ -Donoreigenschaft bevorzugen die axiale Position in der trigonalen Bipyramide³³: Die Wechselwirkung des σ -Orbitals mit dem LUMO des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Restes (d_{z^2}) führt zur Stabilisierung (Abb. 5). Die Wechselwirkung des π -Akzeptors mit dem d_{xz} - und d_{yz} -Orbital ist aufgrund der großen Differenz der Orbitalenergie (ϵ) weniger wirksam. In dem Liganden- π -Orbital bleibt ein Großteil der positiven Ladung somit lokalisiert. Quantitativ wird dies durch Berechnungen und PE-Spektren bestätigt^{4d}.

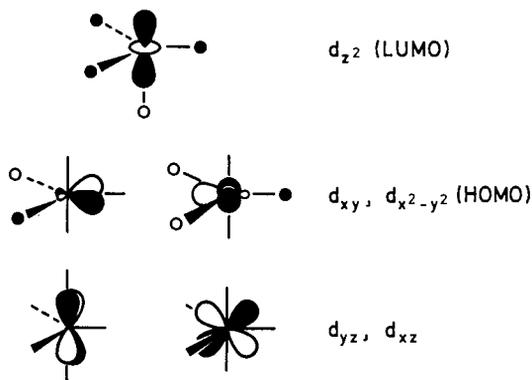


Abb. 5. Molekülorbitale des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments

Die in **4j** nachgewiesene Rotamerenanordnung im kristallinen Zustand (Abb. 2) kann teilweise auf sterische und teilweise auf elektronische Wechselwirkung bezogen werden. Die elektronische Beeinflussung könnte through-space oder through-bond erfolgen. In der Wechselwirkung durch den Raum könnten die freien Elektronenpaare am Dioxolanylid-Liganden [O(11) und O(12)] und die π^* -Orbitale der äquatorialen C=O-Gruppen [C(4)=O und C(5)=O] beteiligt sein. Through-bond-Wechselwirkungen gehen über die Fe–C(Carben)-Bindung und werden insbesondere bei einer Symmetrierniedrigung wirksam³⁴.

Tatsächlich weisen MO-Berechnungen³⁵ auf die Bedeutung der „through-bond“-Wechselwirkungen bei der Struktur **4** hin, wobei durch Symmetrierniedrigung eine Wechselwirkung zwischen den modifizierten d_{xy} - bzw. $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen und dem p-Orbital des Dioxolanylids zu einer Verminderung der Elektronendichte bei den äquatorialen CO-Gruppen führt. Die Überlappungspopulation zwischen den C(3)=O- und C(4)=O-Gruppen nimmt ab, der Winkel kann somit aufgespreizt werden.

Die experimentell (¹³C-NMR) nachgewiesene und durch MO-Berechnungen und PE-Spektren bestätigte niedrige Elektronendichte am Carbenkohlenstoff C-2 in **4**^{4d} ergibt für die Beschreibung der Elektronenstruktur von **4** mit der valence bond-Methode die Formel **15**. Die Komplexe **4** sind somit, bezogen auf die Fe–C-Bindung und verglichen mit den Phosphor-Yliden **16**, „Ylide mit inverser Bindungspolarisation“. Der „Carben-Kohlenstoff“ in **15** hat Carbokation-Charakter, der entsprechende Kohlenstoff in **16** Carbanion-Charakter. Dies hat Konsequenzen für die Eigenschaften und für das Reaktionsverhalten (Tab. 8). Experimentelle Ergebnisse stehen damit in Übereinstimmung^{2,8,36,37}.

Tab. 8. Ylide mit normaler und inverser Bindungspolarisation

X–C<	Struktur	Stabilität	Stereochemie der Fragmentierung
15	Ylid mit inverser Bindungspolarisation	stabil	Keine Stereospezifität. Schrittweise Reaktion
16	Ylid mit normaler Bindungspolarisation	labil	Retention an C-4 und C-5

Diese Untersuchungen wurden durch finanzielle Förderung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* ermöglicht. Der *BASF Ludwigshafen* danken wir für eine Chemikalienspende. Spektroskopische Messungen wurden von Dr. *K. Mayer*, *E. Fischer* (MS), Dr. *P. Fischer*, Dr. *Th. Burgemeister* (NMR) durchgeführt. An den experimentellen Arbeiten war Frau *A. Hasenhündl* beteiligt. *G. E.* und *A. L.* danken dem *Verband der Chemischen Industrie* für ein Lehramtskandidaten-Stipendium.

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp.: unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin Elmer 325 und Beckman Modell Acculab. – ¹H-NMR-Spektren: T 60 Firma Varian, WH-90 Spektrometer der Firma Bruker-Physik; chemische Verschiebungen δ (ppm), TMS = 0. – Massenspektren: Varian MAT-CH-5.

Die Synthesen der metallorganischen Komplexe wurden unter Ausschluß von Luft und unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung (Petrolether, Toluol), LiAlH_4 (THF) oder Molekularsieben getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Der als Elutionsmittel verwendete Petrolether hatte den Siedebereich von 40–60°C.

Photoreaktionen: Quarzapparatur mit Umlaufpumpe, Außen- und Innenkühlung, Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 Z 3, Original Hanau Quarzlampen GmbH. – Säulenchromatographie: Kieselgel der Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren (Korngröße 0.05–0.20 mm), das bei 120°C im Hochvak. evakuiert und anschließend mit Stickstoff gesättigt wurde.

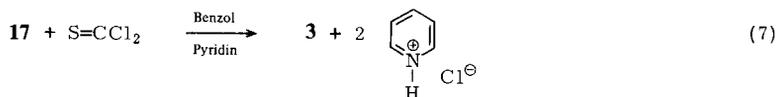
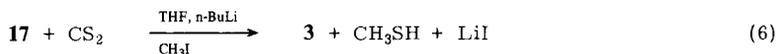
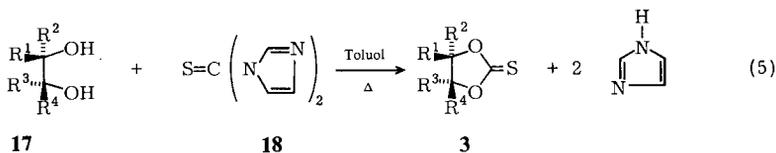
Röntgenstrukturanalyse von **4j**

Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 883.2(1)$, $b = 1824.8(2)$, $c = 1079.8(1)$ pm, $\beta = 91.26(1)^\circ$ (bei ca. 150 K); mit $Z = 4$ ist die röntgenographische Dichte $D_x = 1.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 9.2 \text{ cm}^{-1}$.

Datensammlung: Beugungsintensitäten wurden auf einem Syntex P $\bar{1}$ -Diffraktometer mit Tieftemperaturzusatz (Syntex LT-1) bestimmt. Im Bereich $2\theta \leq 75^\circ$ wurden 7779 unabhängige Reflexe vermessen (Monochromatische Mo-K_α -Strahlung, ω -Scan, Scanbereich 0.75°, Scangeschwindigkeit 2.0–24.0 Grad pro min, in Abhängigkeit von der maximalen Reflexintensität); 6565 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ wurden als beobachtet eingestuft. Zur Intensitätskontrolle wurden nach je 129 Reflexen die Intensitäten von drei Standardreflexen gemessen. Diese blieben konstant innerhalb 2.8% ihrer jeweiligen Durchschnittsintensitäten. Die Intensitäten wurden unter Einbezug von Lorentz- und Polarisationskorrektur und ohne Absorptionskorrekturen zu Struktur Faktoren reduziert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit Least-Squares-Verfahren verfeinert³⁸⁾, wobei Fe-, O- und C-Atome anisotrop und die Wasserstoffe isotrop behandelt wurden. Das Gewichtssystem war $\omega = (\sigma^2(F) + 0.0125|F| + 0.01|F|^2)^{-1}$. Mit 6565 Reflexen und 297 Variablen konvergierte die Verfeinerung bei $R = 0.044$ und $R_w = 0.054$.

Synthese der 1,3-Dioxolan-2-thione **3:** Die Synthese von **3** erfolgte nach drei Verfahren: Methode A: Umsetzung von 1,2-Diolen **17** mit Thiocarbonyldiimidazol (**18**) nach Gleichung (5)³⁹⁾. Methode B: Umsetzung von 1,2-Diolen **17** mit *n*-Butyllithium, Kohlenstoffdisulfid und Methyljodid⁴⁰⁾, Gleichung (6). Methode C: Umsetzung von **17** mit Thiophosgen nach Gleichung (7)⁴¹⁾. Die Reaktionsfolge (6) wurde bei sterisch gehinderten Glycolen **17** angewandt. Die Methoden werden jeweils an einem Beispiel beschrieben. Die Synthesen und Schmelzpunkte der Thionocarbonate **3** sind in Tab. 9 zusammengestellt. Außerdem sind für bisher nicht beschriebene Verbindungen weitere physikalische Daten angegeben.



Methode A, Gleichung (5): Darstellung von cis-Hexahydrobenzo[d][1,3]dioxol-2-thion (3e): 11.6 g (0.10 mol) *cis*-1,2-Cyclohexandiol (**17e**) und 20.0 g (0.11 mol) **18** werden in 150 ml wasserfreiem Toluol 1 h unter Rückfluß und weitere 15 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 200 ml Ether aufgenommen. Der Etherextrakt wird zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abzug des Lösungsmittels erhaltene Öl wird im Kugelrohrföfen bei 130 °C/0.001 Torr destilliert. Das Destillat kristallisiert dabei langsam beim Abkühlen. Ausb. 9.6 g (61 %). Analytische Daten Tab. 9.

Methode B, Gleichung (6): Synthese von (1R,2S,6R,7S)-1,10,10-Trimethyl-3,5-dioxatri-cyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-4-thion (3g): Zu einer Lösung von 8.5 g (50 mmol) (-)-Camphan-*exo*-2,*exo*-3-diol (**17g**)⁴⁸⁾ in 100 ml wasserfreiem THF werden unter Eiskühlung 3.2 g (50 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. in Hexan) mit Hilfe einer Spritze gegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und fügt anschließend 7.6 g (0.10 mol) wasserfreies Kohlenstoffdisulfid zu. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. erhitzt man weitere 30 min unter Rückfluß. Danach wird im Eisbad abgekühlt, und 7.05 g (50 mmol) Methyljodid werden zugetropft. Man rührt wiederum 30 min bei Raumtemp. sowie 1 h unter Rückfluß, engt auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein und gießt auf Eis. Das Festprodukt wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (47 %). Analytische Daten siehe Tab. 9.

Tab. 9. Synthesen und Schmelzpunkte der Thionocarbonate 3

	Schmp. (°C)	Methode	Ausb. (%)		Schmp. (°C)	Methode	Ausb. (%)
a ⁴²⁾	163–164	A	57	h ⁴⁵⁾	225–227	A	64
b ⁴³⁾	152	B	14	j ^{b)}	119	B	32
c ⁴⁰⁾	158	B	17	j ^{c)}	144	B	33
d ^{a)}	142–143	A	46	k ^{d)}	219	B	37
e ⁴⁴⁾	28	A	61	l ⁴⁶⁾	270	A	75
f ⁴⁴⁾	106	C	53	m ^{e) 47)}	241	A	90
g ²⁴⁾	252	B	47				

^{a)} Ber. C 58.61 H 6.55 Gef. C 58.65 H 6.59. – IR (KBr): 1210, 1245, 1285, 1345 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (log ε) 237 nm (4.2). – ^{b)} Ber. C 62.23 H 7.60 S 15.07 Gef. C 62.08 H 7.69 S 15.01. – IR (KBr): 1215, 1230, 1260, 1290, 1315 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (log ε) 237 nm (4.3). – ^{c)} Ber. C 64.96 H 8.39 S 13.33 Gef. C 64.89 H 8.35 S 13.19. – IR (KBr): 1215, 1230, 1260, 1290, 1315 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (log ε) 239 nm (4.3). – ^{d)} Ber. C 73.22 H 8.18 Gef. C 73.20 H 7.93. – IR (KBr): 1225, 1260, 1300, 1330 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (log ε): 238 nm (4.2). – ^{e)} Ber. C 73.53 H 5.85 S 10.31 Gef. C 73.36 H 5.86 S 10.11. – IR (KBr): 1165, 1270, 1305, 1335 cm⁻¹.

Methode C, Gleichung (7): Synthese von trans-Hexahydrobenzo[d][1,3]dioxol-2-thion (3f): 12 g (0.10 mol) Thiophosgen in 150 ml wasserfreiem Benzol werden unter Rühren zu 200 ml einer benzolischen Lösung von 6.0 g (0.050 mol) *trans*-1,2-Cyclohexandiol (**17f**) und 20 g (0.25 mol) Pyridin getropft. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wird filtriert und das Filtrat mit Wasser, 2 N HCl und wieder mit Wasser gewaschen. Die benzolische Lösung wird getrocknet, eingengt und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan Ausb. 4.2 g (53 %). Analytische Daten Tab. 9.

Synthese der Carbenkomplexe 4 und 5: Die analytischen Daten sind in Tab. 1–6 und 10–13 aufgeführt.

Tetracarbonyl(meso-4,5-diphenyl-1,3-dioxolan-2-carbena)eisen(0) (**4a**): Eine Lösung von 700 mg (2.7 mmol) *meso*-4,5-Diphenyl-1,3-dioxolan-2-thion (**3a**) und 8 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 400 ml THF wird 6 h bei 10–15 °C bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und das verbleibende schwarze Öl an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether (40–80 °C) werden zunächst Spuren von $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ (**6**) eluiert und mit Toluol/Ether (3:1) 600 mg (57%) **4a** isoliert.

Tab. 10. Elementaranalysen, Molmassen und Schmp. der Dioxolanyliden-Komplexe **4**

4	Analyse			Molmasse MS	Schmp. (°C)	
	C	H	Ber.			
a	Ber.	58.19	3.08	392.1	392 (40) ^{a)}	Zers.
	Gef.	57.36	3.06			
b	Ber.	44.62	4.08	296.1	296 (68) ^{a)}	c)
	Gef.	44.51	4.07			
c				440	440 (40) ^{a)}	d)
d	Ber.	48.81	3.78	320.1	320 (33) ^{a)}	85
	Gef.	48.74	3.70			
e	Ber.	44.94	3.40	294.0	294 (15) ^{b)}	74
	Gef.	45.06	3.44			
f	Ber.	44.94	3.40	294.0	294 (16) ^{b)}	99
	Gef.	44.87	3.54			
g	Ber.	51.83	4.61	348.1	348 (13) ^{a)}	123
	Gef.	51.75	4.63			
h				416	416 (20) ^{b)}	c)
i	Ber.	51.75	4.63	348.1	348 (12) ^{b)}	71
	Gef.	51.52	4.72			
j	Ber.	54.28	5.35	376.2	376 (11) ^{a)}	99–100
	Gef.	54.51	5.28			
k	Ber.	62.51	5.87	480.4	480 (11) ^{a)}	146–148
	Gef.	62.76	5.85			
l	Ber.	61.85	4.07	446.2	446 (1) ^{a)}	c)
	Gef.	61.92	4.05			
m	Ber.	61.85	4.07	446.2	–	c)
	Gef.	61.87	4.68			

a) Bezogen auf $\text{M} - 3\text{CO} = 100$. – b) Bezogen auf $\text{M} - 4\text{CO} = 100$. – c) Hoch schmelzend. – d) Ölig.

Tetracarbonyl(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-carbena)eisen(0) (**4b**): a) *Photochemisch*: 4.0 g (25 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxolan-2-thion (**3b**) und 20 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden in 500 ml THF 5 h bei 20–25 °C bestrahlt. THF und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden i. Vak. abdestilliert. Der schwarze Rückstand wird in wenig Benzol aufgeschlämmt und chromatographiert. Mit Petrolether wird zunächst wenig $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ (**6**) eluiert. Anschließend werden 900 mg **4b** (12%) mit Toluol eluiert.

b) *Thermisch*: 480 mg (3.0 mmol) **3b**, gelöst in 20 ml Toluol, werden zusammen mit 2 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 24 h auf 100 °C erhitzt. Eine geringe Menge Toluol wird zusammen mit dem entstehenden 2,3-Dimethyl-2-buten (50.4 mg, 20%, gaschromatographisch) abdestilliert. Die verbleibende schwarze Lösung wird i. Vak. eingeeengt und an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether wird wenig **6** eluiert, mit Benzol werden 700 mg (78%) **4b** abgetrennt. Umkristallisation aus Cyclohexan ergibt blaßgelbe Kristalle.

Tab. 11. IR-Spektren der Dioxolanylidene-Komplexe 4

4	Aufnahme- technik	$\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}
a	CCl_4	2050 s, 1980 s, 1955 s
b	KBr	2059 s, 1980 sh, 1937 s, 1903 sh
	<i>n</i> -Hexan	2061 s, 1984 s, 1958 s, 1924 w
	DMF	2056 s, 1972 sh, 1950 s
	CCl_4	2050 s, 1972 s, 1945 s
c	fl. Kap.	2040 s, 1960 sh, 1925 vs
d	CCl_4	2080 s, 1980 s, 1945 s
	Toluol	2070 s, 1960 s, 1935 s
e	Hexan	2062 a, 1982 m, 1953 vs, 1943 sh
f	Hexan	2064 m, 1987 s, 1964 vs
g	CCl_4	2061 s, 1984 m, 1958 vs
h	KBr	2050 s, 1965 s, 1935 s, 1900 s
	CCl_4	2050 s, 1980 s, 1955 s
i	CCl_4	2059 s, 1983 m, 1954 vs
j	Hexan	2059 s, 1982 s, 1957 vs, 1952 sh
	CCl_4	2057 s, 1981 m, 1953 vs
k	CCl_4	2056 s, 1982 m, 1953 vs, 1943 sh
l	KBr	2060 s, 1985 s, 1960 s, 1920 s
m	KBr	2070, 1980, 1960, 1920

Tab. 12. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Dioxolanylidene-Komplexe 4 (in C_6D_6)

4	δ -Werte in ppm (TMS = 0)
a	4.98 (s, 2H), 6.67 (s, 10H)
b	0.77 (s)
c	1.07 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 3.55 (m, 6H), 4.35 (m, 2H)
e	0.85, 1.0 (m, 8H), 3.7 (m, 2H)
f	0.15–1.3 u. 1.6 (m, 8H), 2.86 (m, 2H)
g	0.37 (s, 3H), 0.68 (s, 3H), 0.75 (s, 3H), 0.2–1.5 (m, 4H), 1.55 (d, $J = 5.0$ Hz), 3.46 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H)
i	0.8–1.9 br m
j	0.2–1.8 br m
k	1.5 u. 1.75 (m, 24H), 2.35 u. 2.56 (m, 4H)
l	1.6 (m, 4H, 2-, 3-, 10-, 11-H), 1.9 (m, 2H, 4-, 9-H), 2.5 (m, 2H, 1-, 12-H), 3.65 (m, 6H, 5-, 6-, 8-, 13-, 17-, 21-H), 5.9 (m, 7-, 18-, 19-, 20-H)
m	1.4 u. 2.6 (m, 10H), 3.8 (m, 2H), 6.1 (m, 6H)

Tetracarbonyl(1,2:5,6-di-O-isopropyliden-3,4-O-methylen-D-mannit-1''-carbena)eisen(0) (**4c**): 800 mg (2.6 mmol) **1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-3,4-O-thiocarbonyl-D-mannit** (**3c**) und 10 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden in 450 ml THF gelöst und bei 12°C 6 h bestrahlt. Aufarbeitung durch Chromatographie ergibt mit Petrolether 120 mg **6**; mit Ether 400 mg (35 %) **4c**.

Tetracarbonyl(cis-3a,4,7,7a-tetrahydro-5,6-dimethylbenzo[d][1,3]dioxol-2-carbena)eisen(0) (**4d**): Einwaage 2.3 g (12 mmol) **3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylbenzo[d][1,3]dioxol-2-thion** (**3d**) in 125 ml Toluol, 12 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Das Reaktionsgemisch wird 15 h bei 100°C gerührt. Die

Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Durch Elution mit Benzol bei der Chromatographie werden 2.1 g (53%) **4d** erhalten, das bei 130°C/10 Torr sublimiert wird.

Tetracarbonyl(cis-hexahydrobenzo[d][1,3]dioxol-2-carbena)eisen(0) (**4e**): Einwaage 3.95 g (25 mmol) **3e** in 75 ml Toluol, 12 ml Fe(CO)₅. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei 105°C gerührt. Aufarbeitung wie oben beschrieben. Der Carbenkomplex wird aus Petrolether bei -25°C umkristallisiert, Ausb. 2.4 g (33%).

Tetracarbonyl(trans-hexahydrobenzo[d][1,3]dioxol-2-carbena)eisen(0) (**4f**): Einwaage 1.58 g (10 mmol) **3f** in 50 ml THF und 8 ml Fe(CO)₅. Das Reaktionsgemisch wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie oben. Nach Umkristallisation aus Petrolether Ausb. 280 mg (10%).

(1R,2S,6R,7S)-Tetracarbonyl(1,10,10-trimethyl-3,5-dioxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-4-carbena)eisen(0) (**4g**): Einwaage 4.24 g (20 mmol) **3g** und 12 ml Fe(CO)₅ in 75 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei 105°C gerührt. Die Elution bei der Chromatographie ergibt: Mit Petrolether 110 mg **6**; mit Benzol 4.7 g (65%) **4g**, nach Umkristallisieren aus Petrolether bei -25°C [α]_{D²⁵} = -68° (c = 0.003 in Cyclohexan). - UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 212 (4.3), 252 (4.1), 342 nm (3.5).

Tab. 13. ¹³C-NMR-Spektren der Tetracarbonyl(1,3-dioxolan-2-carbena)eisen-Strukturteile von **4** (in C₆D₆)

4	Chemische Verschiebung δ in ppm				sonstige
	C-2	CO	C-4	C-5	
b	251.2	215.3	92.2	92.2	21.5
d	249.4	215.8	83.3	83.3	
g	254.8	215.2		93.8 89.8	10.1, 18.5, 22.4, 30.7, 46.1, 47.8, 48.7
j	249.6	215.6	94.0	94.0	

Tetracarbonyl(9,10-dihydro-9,10[4',5']-[1,3]dioxolanoanthracen-13-carbena)eisen(0) (**4h**): Einwaage 1.0 g (3.6 mmol) 9,10-Dihydro-9,10[4',5']-[1,3]dioxolanoanthracen-13-thion (**3h**) und 5 ml Fe(CO)₅ in 60 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 12 h auf 100–110°C erhitzt. Aufarbeitung wie oben beschrieben. Chromatographie mit Petrolether ergibt wenig **6**. Mit Benzol werden 800 mg eines Gemisches von **4h** und Dibenzobarrelen **2h**^{2b} erhalten, Anteil an **4h** nach ¹H-NMR 40%, d. h. Ausb. 22%. Durch nochmalige Chromatographie des Gemisches an einer 1-m-Kieselgelsäule (Laufmittel Petrolether/Benzol = 1:1) wird **4h** analysenrein abgetrennt.

Tetracarbonyl(dispiro[cyclopentan-1,4'-[1,3]dioxolan-5',1''-cyclopentan]-2'-carbena)eisen(0) (**4i**): Einwaage 1.6 g (5.0 mmol) Bicyclopentyl-1,1'-diol-thionocarbonat (**3i**) und 4.5 ml Fe(CO)₅ in 300 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 20 h auf 100–105°C erhitzt. Aufarbeitung wie oben beschrieben. Elution mit Petrolether/Benzol (1:1) ergibt als 1. Fraktion wenig **6**, als 2. Fraktion **4i**. Umkristallisation aus Petrolether bei -25°C ergibt 680 mg (40%) gelbe Kristalle.

Tetracarbonyl(dispiro[cyclohexan-1,4'-[1,3]dioxolan-5',1''-cyclohexan]-2'-carbena)eisen(0) (**4j**): Einwaage 3.5 (15 mmol) Bicyclohexyl-1,1'-diol-thionocarbonat (**3j**) und 12 ml Fe(CO)₅ in 75 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei 100–105°C gerührt. Aufarbeitung wie oben beschrieben. Die Chromatographie ergibt: Elution mit Petrolether 300 mg eines Öls, in dem gaschromatographisch Cyclohexylidencyclohexan (**2j**) mit ca. 15% nachgewiesen werden konnte. Elution mit Benzol/Petrolether (1:1) und Umkristallisation aus Petrolether (-25°C) ergeben 2.25 g (40%) **4j**.

Tetracarbonyl(dispiro[tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,4'-[1,3]dioxolan-5',2''-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan]-2'-carbena)eisen(0) (**4k**): Einwaage 2.47 g (7.3 mmol) 2,2'-Biadamantan-2,2'-diol-thionocarbonat (**3k**) und 6 ml Fe(CO)₅ in 40 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 25 h bei 100–105 °C gerührt. Man filtriert über eine Umkehrfritte vom unlöslichen Rückstand ab und destilliert vom Filtrat das Lösungsmittel ab. Die Chromatographie des Rückstands aus dem Filtrat ergibt nach Elution mit Benzol/Petrolether (1:1) als erste Fraktion Adamantylidenadamantan (**2k**), als zweite Fraktion 150 mg eines Gemisches aus **2k** und **4k**. Durch Umkristallisation aus Petrolether bei –25 °C können daraus 20 mg (0.5 %) **4k** isoliert werden. Ausb. 1.2 g (63 %) **2k** mit Schmp. 181–184 °C (Lit.⁴⁹) 184–187 °C).

Tetracarbonyl(exo,endo,endo,exo-14,16-dioxaheptacyclo[10.5.2.2^{5,9}.0^{2,11}.0^{3,10}.0^{4,6}.0^{13,17}]heneicosa-7,18,20-trien-15-carbena)eisen(0) (**4l**) [**4l** (T¹, T², T³)]⁵⁰): Einwaage 4.0 g (13 mmol) **3l** und 4 ml Fe(CO)₅ in 25 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei 100 °C unter Argon gerührt. Aufarbeitung wie oben beschrieben. Elution mit Hexan ergibt 270 mg (9%) Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-5,13,15,17-tetraen (**2l**)⁴⁶ und mit Benzol 2.0 g (35 %) **4l**.

Tetracarbonyl(14,16-dioxaheptacyclo[10.5.2.2^{4,9}.0^{2,11}.0^{3,10}.0^{5,8}.0^{13,17}]heneicosa-6,18,20-trien-15-carbena)eisen(0) (**4m**): Einwaage 4.22 g (13.6 mmol) Thionocarbonat **3m** und 12 ml Fe(CO)₅ in 50 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 72 h bei 100 °C gerührt. Danach wird von dem entstandenen Feststoff abgesaugt, das Filtrat mit Wasser gewaschen und dann im Rotationsverdampfer eingeengt. Die Chromatographie an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel ergibt: 1. Fraktion 100 mg **2m**⁴⁷); 2. Fraktion 2.0 g (33 %) dunkelrote Kristalle von **4m** mit Schmp. über 300 °C.

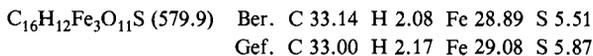
Clusterverbindung 5b: Eine Lösung von 1.6 g (10 mmol) **3b** in 500 ml THF wird nach Zugabe von 10 ml Fe(CO)₅ 2 h bei 10–15 °C bestrahlt. Man filtriert unter Stickstoff, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und trennt das Reaktionsgemisch an Kieselgel säulenchromatographisch auf. Mit Petrolether isoliert man zuerst 250 mg Fe₃S₂(CO)₉ (**6**). Als zweite Fraktion erhält man mit Benzol/Petrolether (1:1) 800 mg eines Gemisches aus **4b** und **5b**. Zur Isolierung von **5b** wird

Tab. 14. Spektroskopische Daten der Cluster-Verbindung **5**

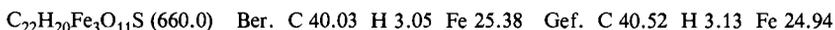
5	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR in C ₆ D ₆ , δ (ppm)	¹³ C-NMR in C ₆ D ₆ , δ (ppm)
b	in CCl ₄ : 2073 (s), 2054 (s), 2025 (s), 2013 (s), 1988 (s), 1955 (w), 1883 (w); in KBr: 2071 (m), 2013 (s), 1975 (s), 1951 (s), 1931 (s), 1887 (m)	0.67 (s)	
j ^{a)}	in CCl ₄ : 2070, 2020, 2000, 1985, 1950, 1940, 1890; in Cyclohexan: 2072, 2025, 2014, 2005, 1990, 1958, 1940	0.25–1.0 (m), 1.1 bis 1.7 (m)	22.8, 25.3, 31.0 (CH ₂), 98.6 (C), 213.0 (CO), 240.8 (C-Carben)
k	in CCl ₄ : 2072, 2074, 2013, 1988, 1947, 1885	1.48 (m), 1.81 (m), 2.36 (m), 2.55 (m)	

^{a)} UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 440 (3.6), 315 nm (4.2)

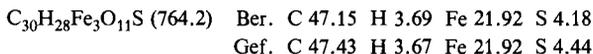
die 2. Fraktion nochmals chromatographiert. Als Elutionsmittel werden Benzol/Petrolethergemische mit zunehmendem Benzolgehalt (0% → 100%) verwendet. Man isoliert zunächst 400 mg eines Gemisches aus **4b** und **5b**. Die darauf folgende Fraktion (300 mg) enthält **5b** mit wenig **4b**. Durch fraktionierende Kristallisation aus Petrolether bei -20°C und -75°C wird **5b** mit Schmp. $101-103^{\circ}\text{C}$ analysenrein isoliert. – Spektroskopische Daten: Tab. 14.



Clusterverbindung 5j: Eine Lösung von 2.4 g (10 mmol) **3j** in 500 ml THF wird nach Zugabe von 10 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 5 h bei Raumtemp. bestrahlt. Aufarbeitung wie bei **5b**: 1. Fraktion 460 mg **6**, 2. Fraktion 2.15 g **4j** und **5j**. Die 2. Fraktion wird nochmals chromatographiert. Durch Elution wird zunächst **4j**, dann **5j** erhalten. **4j** wird aus Petrolether bei -25°C , **5j** bei 0°C umkristallisiert. Es werden 250 mg (4%) **5j** analysenrein in schwarzen Kristallen mit Schmp. $116-117^{\circ}\text{C}$ isoliert – Spektroskopische Daten: Tab. 14.



Clusterverbindung 5k: 1.38 g (4.0 mmol) **3k** werden in 500 ml THF gelöst und 4 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ hinzugefügt. Man bestrahlt 7 h bei $10-15^{\circ}\text{C}$, wobei sich die Reaktionslösung tiefschwarz färbt. Nach Abfiltrieren unter Stickstoff wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der schwarze Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether wird als erste Fraktion **6** eluiert (250 mg). Als zweite Fraktion erhält man mit Benzol/Petrolether (1:3) 200 mg **4k**. Die weitere Chromatographie liefert 1.2 g eines Gemisches aus **4k** und **5k**. 1.0 g des Gemisches werden nochmals an Kieselgel mit Petrolether/Benzol mit steigendem Benzolgehalt (10 → 50%) chromatographiert. Zuerst lassen sich weitere 200 mg **4k** isolieren. Als nächste Fraktion folgt **5k** mit Spuren von **4k**. Beide lassen sich durch fraktionierende Kristallisation aus Petrolether bei -20°C abtrennen. Während **4k** auskristallisiert, verbleibt **5k** im Filtrat und kann daraus bei -78°C als schwarzer Feststoff in kristalliner Form erhalten werden. Gesamtausbeute 400 mg (21%) **4k**, Schmp. $146-148^{\circ}\text{C}$ (Zers.), und 350 mg (11%) **5k**, Schmp. $130-131^{\circ}\text{C}$. Spektroskopische Daten: Tab. 14.



Umsetzung von 3b mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: Zu einer Lösung von 0.80 g (5.0 mmol) **3b** in 30 ml Benzol gibt man 4.8 g (13 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und rührt 20 h bei Raumtemperatur. Man erhält ein zur photochemischen Desulfurierung von **3b** identisches Reaktionsgemisch. Säulenchromatographisch werden daraus 170 mg (6%) **5b** abgetrennt.

¹⁾ Kurzmittteilung über diese Untersuchung: *J. Daub, U. Erhardt, J. Kappler und V. Trautz, J. Organomet. Chem.* **69**, 423 (1974); Ausschnitte aus den Zulassungsarbeiten *G. Endress und A. Laumer, Univ. Regensburg 1976*, und den Dissertationen *U. Erhardt, Univ. Stuttgart 1973*, sowie *J. Kappler und R. Pfiz, Univ. Regensburg 1975 und 1978*; vorhergehende Mitteilung über vergleichbare Komplexe: *R. Pfiz und J. Daub, J. Organomet. Chem.* **152**, C 32 (1978), und Lit. ^{4d)}.

²⁾ Chemische Reaktionen: ^{2a)} *E. J. Corey und R. A. E. Winter, J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2677 (1963). – ^{2b)} *D. M. Lemal, E. P. Gosselink und S. D. McGregor, J. Am. Chem. Soc.* **88**, 582 (1966). – ^{2c)} *F. W. Eastwood, K. J. Harrington, J. S. Josan und J. L. Pura, Tetrahedron Lett.* **1970**, 5223. – ^{2d)} *H. Prinzbach, J. Rivier und G. Englert, Helv. Chim. Acta* **53**, 2219 (1970). – ^{2e)} *A. P. M. van der Veeke und F. H. van Putten, Tetrahedron Lett.* **1970**, 3951. – ^{2f)} *R. W. Hoffmann, Angew. Chem.* **83**, 595 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 529 (1971). – ^{2g)} *J. Daub, V. Trautz und U. Erhardt, Tetrahedron Lett.* **1972**, 4435. – ^{2h)} *M. F. Semmelhack und R. D. Stauffer, Tetrahedron Lett.* **1973**, 2667. – ²ⁱ⁾ *W. T. Borden,*

- P. W. Concannon* und *D. I. Phillips*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3161. — ^{2j)} *P. Stromquist*, *M. Radcliffe* und *Wm. P. Weber*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4523. — ^{2k)} *S. Hanessian*, *A. Bargiotti* und *M. LaRue*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 737.
- ³⁾ Biochemische Prozesse: ^{3a)} *V. Ullrich* in *Biological Reactive Intermediates* (Hrsg. *D. J. Jolow*, *J. J. Kocsis*, *R. Snyder* und *H. Vainio*), S. 65–77, Plenum Press, New York 1977. — ^{3b)} *D. Mansuy*, *J.-P. Battioni*, *J.-C. Chottard* und *V. Ullrich*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3971 (1979). — ^{3c)} *D. Mansuy*, *Pure Appl. Chem.* **52**, 681 (1980).
- ⁴⁾ Übersicht: ^{4a)} *R. A. Moss* und *M. Jones jr.* in *Reactive Intermediates* (Hrsg. *M. Jones jr.* und *R. A. Moss*), Bd. 1, S. 68, Wiley-Interscience, New York 1978. — Theorie: ^{4b)} *R. Gleiter* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5457 (1968). — ^{4c)} *P. P. Gaspar* und *G. S. Hammond* in *Carbenes* (*R. A. Moss* und *M. Jones jr.*, Hrsg.), Bd. 2, Kap. 6, S. 207, J. Wiley, New York 1975. — ^{4d)} *M. C. Böhm*, *J. Daub*, *R. Gleiter*, *P. Hofmann*, *M. F. Lappert* und *K. Öfele*, *Chem. Ber.* **113**, 3629 (1980). — ^{4e)} *N. G. Rondan*, *K. N. Houk* und *R. A. Moss*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1770 (1980). — ^{4f)} *D. Feller*, *E. R. Davidson* und *W. T. Borden*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2558 (1981).
- ⁵⁾ ^{5a)} *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81** 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969). — ^{5b)} Schrittweise Fragmentierung: Lit. ^{4f)}.
- ⁶⁾ Übersicht: ^{6a)} *E. O. Fischer*, *Pure Appl. Chem.* **24**, 407 (1970); **30**, 353 (1972). — ^{6b)} *F. A. Cotton* und *C. M. Lukehart*, *Prog. Inorg. Chem.* **16**, 487 (1972). — ^{6c)} *D. J. Cardin*, *B. Cetinkaya* und *M. F. Lappert*, *Chem. Rev.* **72**, 545 (1972). — ^{6d)} *D. J. Cardin*, *B. Cetinkaya*, *M. J. Doyle* und *M. F. Lappert*, *Chem. Soc. Rev.* **2**, 99 (1973). — ^{6e)} *C. P. Casey* in *Transition Organometallics in Organic Syntheses* (*H. Alper*, Hrsg.), Bd. 1, S. 190, Academic Press, New York 1976.
- ⁷⁾ *J. Daub*, *J. Kappler*, *K.-P. Krenkler*, *S. Schreiner* und *V. Trautz*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1730.
- ⁸⁾ *J. Daub*, *G. Endress*, *J. Kappler* und *V. Trautz*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁹⁾ ^{9a)} *W. Hieber* und *J. Gruber*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 91 (1958). — ^{9b)} *C. H. Wei* und *L. F. Dahl*, *Inorg. Chem.* **4**, 493 (1965). — ^{9c)} *R. Havlin* und *G. R. Knox*, *J. Organomet. Chem.* **4**, 247 (1965).
- ¹⁰⁾ *C. K. Johnson*, ORTEP-II, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., Rep. No. ORNL-5138.
- ¹¹⁾ Zur besseren Beschreibung der Röntgenstruktur von **4j** ist die Bezifferung verschieden von der Nomenklatur-Bezifferung.
- ¹²⁾ *G. Huttner* und *W. Gartzke*, *Chem. Ber.* **105**, 2714 (1972).
- ¹³⁾ *L. E. Sutton*, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London 1958, 1965.
- ¹⁴⁾ *H. Paulsen* und *R. Dammeyer*, *Chem. Ber.* **106**, 2324 (1973).
- ¹⁵⁾ *F. A. Cotton* und *R. V. Parish*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1440.
- ¹⁶⁾ *J. Daub*, *A. Hasenhündl*, *K. P. Krenkler* und *J. Schmetzer*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 997.
- ¹⁷⁾ *B. Cetinkaya*, *P. Dixneuf* und *M. F. Lappert*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1827.
- ¹⁸⁾ IR-Aufnahmen bei hohem Druck bringen keine Veränderung der Bandenstruktur. Wir danken Prof. *K. Dehnicke*, Univ. Marburg, für diese Aufnahmen.
- ¹⁹⁾ *F. A. Cotton*, *A. Danti*, *J. S. Waugh* und *R. W. Fessenden*, *J. Chem. Phys.* **29**, 1427 (1958); *B. Bramley*, *B. N. Figgis* und *R. S. Nyholm*, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1893 (1962); *O. A. Gansow*, *A. R. Burke* und *W. D. Vernon*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2550 (1972).
- ²⁰⁾ *H. Paulsen* und *R. Dammeyer*, *Chem. Ber.* **109**, 1837 (1976).
- ²¹⁾ *O. A. Gansow*, *D. A. Schexnayder* und *B. Y. Kimura*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3406 (1972).
- ²²⁾ *M. G. Northolt* und *J. H. Palm*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 143 (1966).
- ²³⁾ Wir danken Prof. *G. Sztatke* für das CD-Spektrum. Die Aufnahmen erfolgten mit dem Gerät Mark III von Jobin-Yvon mit on-line PDP-8 Computer.
- ²⁴⁾ Vgl. auch *A. H. Haines* und *C. S. P. Jenkins*, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1438.
- ²⁵⁾ *P. S. Braterman*, *Metal Carbonyl Spectra*, S. 197, Academic Press, London 1975.
- ²⁶⁾ *R. D. Adams* und *F. A. Cotton* in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (*L. M. Jackman* und *F. A. Cotton*, Hrsg.), S. 489, Academic Press, New York 1975.
- ²⁷⁾ Eine Röntgenstrukturanalyse von **5j** wird durchgeführt.
- ²⁸⁾ Übersicht und einige Beispiele: ^{28a)} *H. Vahrenkamp*, *Angew. Chem.* **87**, 363 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 322 (1975). — ^{28b)} *R. J. Doedens*, *Inorg. Chem.* **8**, 570 (1969). — ^{28c)} *E. Koerner von Gustorf* und *R. Wagner*, *Angew. Chem.* **83**, 968 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 910 (1971). — ^{28d)} *P. M. Treichel*, *W. K. Dean* und *W. M. Douglas*, *Inorg. Chem.* **11**, 1609 (1972). — ^{28e)} *S. Aime*, *L. Milone*, *R. Rossetti* und *P. L. Stanghellini*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 46. — ^{28f)} *K. Vrieze* und *G. van Koten*, *Rec. Trav. Chim.*

