

Preliminary communication

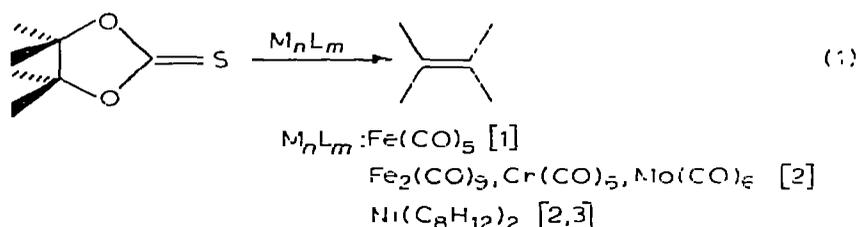
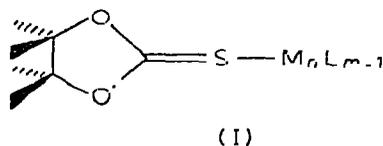
THIONOCARBONAT-KOMPLEXE MIT ÜBERGANGSMETALLEN DER GRUPPE VIB. SYNTHESE VON EISENTETRACARBONYL-CARBEN-KOMPLEXEN

J. DAUB und J. KAPPLER

Fachbereich Chemie-Pharmazie der Universität Regensburg, 84 Regensburg, Universitätsstrasse 31 (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1974)

Übergangsmetallkomplexe mit 1,3-Dioxolan-2-thion als Ligand (I) sind möglicherweise Primarstufen bei der Synthese von Olefinen aus Thionocarbonaten und Übergangsmetallkomplexen nach Gl. 1 [1—4].



Die bisher unbekanntenen Verbindungen der Struktur I* mit Chrom, Molybden und Wolfram als Zentralatom haben wir über den photochemischen Weg [6] dargestellt. Repräsentativ sind die Synthese (Gl. 2), sowie spektroskopische (Tabelle 1) und chemische Eigenschaften für die Chromverbindung (II) beschrieben.

* Vergleichbare Verbindungen der Struktur $M(CO)_n$, L siehe bei loc. cit. [5].

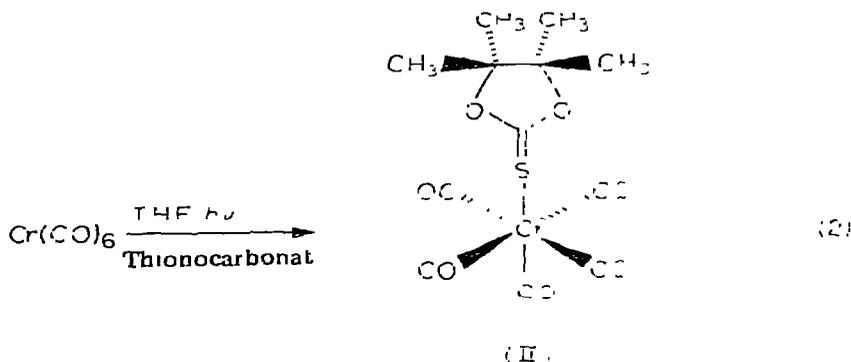


TABELLE I
SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN VON II

IR ^a (cm ⁻¹)	UV ^a (nm)		Massenspektrum	¹³ C NMR ^b (ppm)
	log ε			
2066w	212	4.4	352 (M ⁺)	21.06 (CH ₃)
1940vs	252	4.1	324 (M ⁺ - CO)	94.29 (C)
1919s	~345	3.5	296 (M ⁺ - 2CO)	193.16 (C=S)
			268 (M ⁺ - 3CO)	216.49 (cis CO)
			240 (M ⁺ - 4CO)	223.15 (trans CO) ^c
			212 (M ⁺ - 5CO)	
			180 (M ⁺ - 5CO - S)	

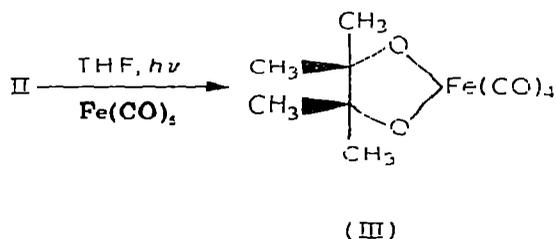
^a In Cyclohexan. ^b In C₆D₆; TMS innerer Standard = 0 ppm ^c Zuordnung siehe Ref. 7.

Die Zahl der IR-Banden im CO-Bereich von II weist auf eine C_{3v}-Symmetrie hin [8]. Offensichtlich unterscheiden sich somit die Verbindungen Cr(CO)₅L mit L = S=C[Cr(CH₃)₂]₂ und L = S=P(CH₃)₃ [9]. Der unterschiedliche Einfluss von L auf die cis- und trans-standigen CO-Liganden [10] wird im ¹³C-NMR-Spektrum deutlich. Dabei ist eine Topomerisierung wie bei ähnlichen Beispielen langsam in der ¹³C-NMR-Zeitskala [7]. Im Vergleich zum nichtkomplexierten Thionocarbonat ist in II das Signal des >C=S um 2.3 ppm nach tieferem Feld verschoben^e.

II zersetzt sich beim Erwärmen in Toluol auf 80°. Es entsteht in 85%iger Ausbeute das freie Thionocarbonat (Schmp. 152°). In minimalster Ausbeute kann auch 2,3-Dimethylbuten-2 gaschromatographisch nachgewiesen werden. Über den Komplex II mit "fixiertem" Thionocarbonat eröffnet sich ein weiterer photochemischer Syntheseweg für Übergangsmetallcarbenkomplexe (Gl. 3)**.

* Über ¹³C-NMR-Untersuchungen dieser Verbindungen, vergleichbarer Carbenkomplexe (z. B. III) und vergleichbarer cyclischer Carbenium-Verbindungen wird ausführlich berichtet [11];

** Synthese auf thermischem Weg, siehe Ref. 4a; auf direktem photochemischem Weg, siehe Ref. 4b; Synthese vergleichbarer Verbindungen der Zusammensetzung Fe(CO)₄L, siehe Ref. 12.



Die spektroskopischen Daten von III stimmen mit denen anderer Carbenkomplexe vom Typ $\text{Fe}(\text{CO})_4 \text{L}$ überein [4,12]: IR (KBr): 2060, 1985 und 1920 cm^{-1} ; Massenspektrum 296 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: δ 0.83 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ -(C_6D_6) δ 21.53 ppm ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), δ 92.01 ppm ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), δ 215.33 ppm ($\underline{\text{C}}\text{O}$), δ 251.19 ppm ($\underline{\text{C}}$).

Versuche

Samtliche Versuche werden unter einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel sind mit Stickstoff gesättigt, das für die Säulenchromatographie verwendete Kieselgel (Macherey-Nagel, Korngröße 0.05 – 0.2 mm) ist entgast.

$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{S}=\text{C}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (II). 2.4 g (15 mMol) 2,3-Dimethylbutan-2,3-thionocarbonat und 3.3 g (15 mMol) Chromhexacarbonyl werden in 400 ml THF bei $10\text{--}15^\circ$ 6 Stdn. bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 Z 3, Original Hanau Quarzlampen GmbH). Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelber Feststoff, der an Kieselgel chromatographiert wird. Mit Benzol/Petroläther (1/1) erhält man zunächst eine geringe Menge $\text{Cr}(\text{CO})_6$, danach 3.0 g III, Ausbeute 85 % bezogen auf umgesetztes Thionocarbonat, Schmp. 134° (Zers.). (Gef.: C, 41.05; H, 3.40; S, 9.09; Mol.-Gew. 344. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CrO}_7\text{S}$ ber.: C, 40.89; H, 3.43; S, 9.11 %; Mol.-Gew. 352.1). Mit Benzol lassen sich anschliessend noch 0.8 g nichtumgesetztes Thionocarbonat eluieren.

$(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{S}=\text{C}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (III). 750 mg (2.13 mMol) II und 5 ml (37.3 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden in 400 ml THF 6 Stdn. wie oben beschrieben bestrahlt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird chromatographiert. Mit Petroläther werden zunächst 80 mg $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ [13] eluiert. Anschliessend erhält man durch Eluieren mit Benzol 400 mg III, Ausbeute 64 %, Schmp. 142° (Zers.). (Gef.: C, 44.51; H, 4.05; $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}_6$ ber.: C, 44.61; H, 4.09 %).

Dank

Diese Untersuchungen werden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J.K. dankt der Universität Regensburg für ein Promotionsstipendium.

Literatur

- 1 J. Daub, V. Trautz und U. Erhardt, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 4435.
- 2 V. Trautz, Dissertation Universität Stuttgart 1973.
- 3 F.M. Semmelhack und R.D. Stauffer, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2667.
- 4 (a) J. Daub, U. Erhardt, J. Kappler und V. Trautz, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 423, (b) J. Daub, Vortrag Chemiesozientagung, Stuttgart 1974.
- 5 D. De Filippo, F. Devillanova, C. Preti, E.F. Trogu und P. Viglino, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 23; und dort zitierte Literatur.
- 6 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608, 3613; W. Strohmeier, *Angew. Chem.* 76 (1964) 873, *Angew. Int. Edit. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 7 B.E. Mann, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 135; G.M. Bodner, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhoff, J.E. Wuller und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1071.
- 8 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432; L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
- 9 E.W. Ainscough, A.M. Brodie und A.R. Furness, *Chem Commun.*, (1971) 1357; E.N. Baker und B.R. Reay, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1973) 2205.
- 10 T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335.
- 11 J. Daub, P. Fischer und J. Kappler, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 12 E.O. Fischer, H.-J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 162; K. Öfele und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 529; B. Çetinkaya, P. Dixneuf und M.F. Lappert, *Chem. Commun.*, (1973) 206.
- 13 W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91, Chin Hsuan Wei und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 493.