

*Journal of Organometallic Chemistry*, 69 (1974) 423—427  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## 2-(1,3-DIOXOLANYLIDEN) EISEN-TETRACARBONYL-KOMPLEXE DURCH DESULFURIERUNG VON THIONOCARBONATEN MIT EISENPENTACARBONYL

J. DAUB, U. ERHARDT, J. KAPPLER und V. TRAUTZ

*Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, 7-Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55  
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. September 1973)

### Summary

The synthesis of iron—carbene-complexes of the general formula  $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OR})_2$  is reported. Chemical and physical properties of these compounds are described.

### Zusammenfassung

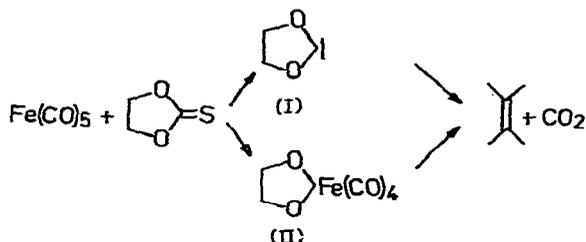
Es wird über die Synthese von Eisen—Carben-Komplexen der allgemeinen Formel  $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OR})_2$  berichtet. Chemische und physikalische Eigenschaften dieser Verbindungen werden beschrieben.

---

Eisenpentacarbonylkomplexe sind effektive Desulfurierungsmittel und eignen sich zur Darstellung thermolabiler Olefine aus Thionocarbonaten [1]\*. Von den möglichen Reaktionsmechanismen [1, 3] sind Wege über Carben-zwischenstufen naheliegend. Die Reaktionen können über das freie Carben (I), wie es für die Desulfurierung von Thionocarbonaten mit Phosphiten angenommen wird, ablaufen [4]. Die Nichtstereospezifität der Desulfurierung-Fragmentierung von Thionocarbonaten mit Eisenpentacarbonyl macht eine derartige Zwischenstufe unwahrscheinlich [1]. Als zweite Möglichkeit können Übergangsmetallcarbenkomplexe (II) als Zwischenstufe auftreten. Verbindungen des Typs (II) sind anwendbar als Modellsubstanzen für Untersuchungen der Fragmentierung in metallorganischen Komplexen im Vergleich zu der orbital-symmetrieerlaubten [5] und damit thermisch leicht ablaufenden Reaktion von 1,3-Dioxolanylid (I) [6].

---

\* Literatur über die Verwendung von Carbonylkomplexen als Desulfurierungsmittel [1, 2].  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und Di-1,5-cyclooctadiennickel(0) sind ebenfalls als Desulfurierungsmittel für Thionocarbonate geeignet [3].



Wir haben nun gefunden, dass bei der Desulfurierung von Thionocarbonaten mit Eisenpentacarbonyl ausser Olefinen auch 2-(1,3-Dioxolanyliden)eisentetracarbonyl-komplexe der allgemeinen Formel (II) isoliert werden können.

Erhitzt man Thionocarbonat und Eisenpentacarbonyl (Molverhältnis 1/4) in absol. Toluol unter Argon bei 100° für 24 Stdn. und chromatographiert das Reaktionsgemisch über Kieselgel, so erhält man bei der Elution mit Hexan das entsprechende Olefin und anschliessend mit Benzol den Carbenkomplex. Dabei zeigt sich, dass Komplexe mit sperrigen Resten besonders stabil sind\*.

Ausgehend von den Thionocarbonaten (III), (VI) und (IX) erhält man die analysenreinen und strukturell gesicherten Verbindungen (IV), (V), (VII), (VIII), (X) und (XI).

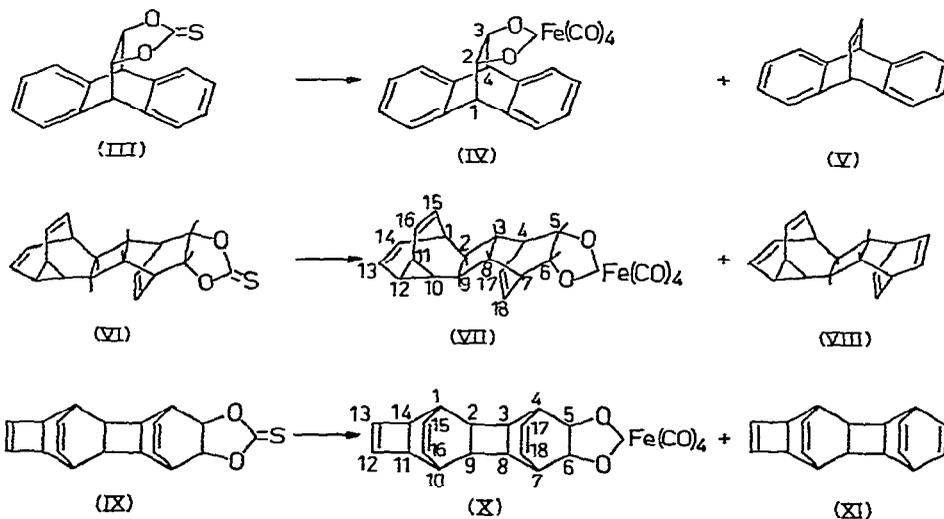


Tabelle 1 enthält eine Zusammenfassung von Reaktions- und Strukturdaten. (III) (Schmp. 225–227°), dargestellt über das Glykol [7] und Thiocarbonyldiimidazol, bildet zu 18% (IV) und 79% Olefin (V) (Schmp. 118–118.5°) [8]. Das heptacyclische Thionocarbonat (VI)\*\* (Schmp. 270°)[9], aus dem entsprechenden Glykol [10] synthetisiert, ergibt bei der Reaktion mit Eisenpenta-

\*IR-spektroskopisch konnten auch Carbenkomplexe einfacher 1,3-Dioxolanylidene nachgewiesen werden, jedoch treten diese verunreinigt mit den entsprechenden Carbonaten auf.

\*\* (VI) hat nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen die angegebene Konfiguration [11].

TABELLE 1

REAKTIONSPRODUKTE BEI DER DESULFURIERUNG VON THIONOCARBONATEN MIT EISEN-PENTACARBONYL

Thiono-carbonat	Carbenkomplex		Olefin	
	IR-Frequenzen <sup>a</sup> im CO-Bereich (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR-Daten <sup>b</sup> δ (ppm)	Ausbeute (%)	Ausbeute (%)
(III)	(IV) 2060m 1980m 1950st 1920st	7.2 (m; 8 H; Aromat.) 4.35(m; 4 H, H <sub>1</sub> -H <sub>4</sub> )	18	(V) 79
(VI)	(VII) 2060m 1985m 1960st 1920st	5.9 (m; 4 H; H <sub>13,16,17,18</sub> ) 3.64(m; 6 H; H <sub>5,6,11,12,14,15</sub> ) 2.47(m; 2 H; H <sub>4,7</sub> ) 1.90(m; 2 H; H <sub>1,10</sub> ) 1.60(m; 4 H; H <sub>2,3,8,9</sub> )	44	(VIII) 30
(IX)	(X) 2070m 1980m 1960st 1920st	6.1(m; H <sub>12,13,15,16,17,18</sub> ) 3.8(m; H <sub>5,6</sub> ) 2.6(m) { H <sub>1,2,3,4</sub> 1.4(m) { H <sub>7,8,9,10</sub> H <sub>11,14</sub>	33	(XI) 3

<sup>a</sup>In KBr; m = mittel; st = stark. <sup>b</sup>In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> δ-Werte bezogen auf Benzol als innerem Standard; m = Multiplett.

carbonyl 44% Carbenkomplex (VII) und 30% Olefin (VIII) (Schmp. 114°) [9]. Aus den Thionocarbonaten (IX) (Schmp. 215°)\* entstehen 33% Carbenkomplexe (X) und 3% der hexacyclischen Kohlenwasserstoffe (XI): IR (KBr): 3050, 2960, 2930, 1580, 1355, 1285, 715, 690 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR: δ(TMS) 5.86–6.46 m, 5.73 s, 3.48 m, 2.42–2.51 m, 1.95 m, 1.63 m, 1.45 m, 1.11 m (in CDCl<sub>3</sub>).

Die Carbenkomplexe (IV), (VII) und (X) sind braunrote Feststoffe, die sich bei Temperaturen um 200° zersetzen.

Die Carbonylfrequenzen der Komplexe (IV), (VII) und (X) stimmen überein mit vergleichbaren Eisentetracarbonylcarbenkomplexen [12–14]. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung von Verbindungen mit unterschiedlicher Heteroatomkombination und damit abgestufter Donatoreigenschaft des Carbenliganden.

TABELLE 2

IR-SPEKTREN VERSCHIEDENER EISENTETRACARBONYL-CARBEN-KOMPLEXE.

Komplex	IR-Frequenzen im CO-Bereich (cm <sup>-1</sup> )	Lit.
(CO) <sub>4</sub> FeC(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup> (XII)	2043m; 1963m; 1936st; 1928st	13
(CO) <sub>4</sub> FeC(OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup> (XIII)	2055m; 1990m; 1964st; 1947st	13
(CO) <sub>4</sub> FeC(NHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b</sup> (XIV)	2046; 1967; 1931; 1925	14
(CO) <sub>4</sub> FeC(OR) <sub>2</sub> <sup>c</sup> z.B. (VII)	2060m; 1985m; 1960st; 1920st	diese Arbeit

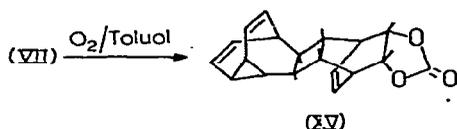
<sup>a</sup>In n-Hexan. <sup>b</sup>In Cyclohexan. <sup>c</sup>In KBr.

\*Die Darstellung von (IX) erfolgt durch Bestrahlung des Carbonats (XV). Über das entsprechende Glykol wird mit Thiocarbonyldiimidazol das Thionocarbonat dargestellt. (IX), (X) und (XI) liegen als Stereoisomerenmische vor.

Beim Vergleich der Verbindungen (VII), (XII), (XIII) und (XIV) fällt besonders der Unterschied zwischen der N,N-Verbindung (XIV) und der O,O-Verbindung (VII) auf. Die im Vergleich zu (XIV) schwächeren  $\pi$ -Donatoreigenschaften der Heteroatome in (VII) und damit stärkere  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft des Carbenliganden bewirken eine geringere "back donation" von Metallatom zum Carbonylligand in (VII) und somit eine Erhöhung der Wellenzahlen der CO-Liganden im 1,3-Dioxolanylid.

Die Ähnlichkeit der Bandenfolgen und Intensitäten lassen auf einen ähnlichen räumlichen Bau der O,O-Komplexe (IV), (VII), (X) und (XIII) schliessen, wobei der Carbenligand in der trigonalbipyramidalen Struktur in axialer Position angenommen wird [14, 15]. Wegen der Beständigkeit von (VII) wird diese Verbindung spektroskopisch und chemisch genauer untersucht. Das Massenspektrum\* weist den Molekularpeak  $m/e$  446 und die durch Abspaltung von CO resultierenden Peaks  $m/e$  418 ( $M-\text{CO}$ ), 390 ( $M-2\text{ CO}$ ), 362 ( $M-3\text{ CO}$ ), 334 ( $M-4\text{ CO}$ ) auf.

Erhitzt man den Carbenkomplex (VII) auf die für die Olefinsynthese notwendige Reaktionstemperatur (Toluol, Rückfluss), so kann spektroskopisch der Kohlenwasserstoff (VIII) nicht nachgewiesen werden. Mit Sauerstoff entsteht bei Raumtemperatur aus (VII) das Carbonat (XV) quantitativ\*\*.



Aus diesen vorläufigen experimentellen Resultaten können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Die Olefinsynthese aus Thionocarbonaten und Eisenpentacarbonyl verläuft nicht über intermediäre Carbenkomplexe (IV), (VII) und (X). Die Bildung der Carbenkomplexe ist eine Konkurrenzreaktion zur Olefinsynthese. Die Fragmentierung in metallorganischen Carbenkomplexen unterscheidet sich damit charakteristisch von der vergleichbaren thermischen Reaktion des freien Carbens und liegt somit auf der Linie des differenten Verlaufs thermischer und metallkatalysierter Reaktionen [17].

2. Das Carbonat (XV) entsteht nicht durch die Reaktion des unkomplexierten Carbens mit Sauerstoff. Sauerstoff könnte bei der Reaktion mit (VII) direkt am Carbenkohlenstoffatom oder zunächst am Metallatom des Komplexes angreifen [18].

Inwieweit dieses Verhalten der Carbenkomplexe (IV), (VII) und (X) durch die Bindungsverhältnisse zwischen Eisenatom und Carbenligand, beschreibbar mit (XVIa)  $\leftrightarrow$  (XVIb), erzwungen wird, wird derzeit durch chemische und physikalische Methoden untersucht.



\*Varian MAT 711; 40 eV, Verdampfungstemperatur 141°, Quelltemperatur 208°.

\*\*Reaktionen von thermisch erzeugten "nukleophilen Carbenen" mit Sauerstoff sind bekannt [16].

## Dank

Diese Untersuchungen werden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der chemischen Industrie unterstützt. V.T. dankt der Universität Stuttgart für ein Promotionsstipendium.

## Literatur

- 1 J. Daub, V. Trautz und U. Erhardt, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 4435.
- 2 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 326;  
H. Alper und J.T. Edward, *Canad. J. Chem.*, 46 (1968) 3112;  
B.M. Trost und S.D. Ziman, *J. Org. Chem.*, 33 (1973) 932.
- 3 Dissertation V. Trautz, Universität Stuttgart 1973;  
F.M. Semmelhack und R.D. Stauffer, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2667.
- 4 E.J. Corey und R.A.E. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963), 2677.
- 5 R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 797.
- 6 Nguyen Trong Anh, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972.
- 7 T.L. Patton, *US-Pat.*, 2, 857, 434, 1958.
- 8 J.C. Muller und J. Vergne, *C.R. Acad. Sci., Paris, C*, 263 (1966) 1452.
- 9 J. Daub und U. Erhardt, *Tetrahedron*, 28 (1972) 181.
- 10 J. Daub und V. Trautz, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 3265;
- 11 J. Stezowski, U. Erhardt und J. Daub, unveröffentlicht.
- 12 Übersichtsartikel: E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 24 (1970) 407;  
D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 545;  
F.A. Cotton und C.M. Lukehart, *Progr. Inorg. Chem.*, Vol. XVI (1972) 487;  
D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.J. Doyle und M.F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.*, 2 (1973) 99.
- 13 E.O. Fischer, H.-J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 162.
- 14 K. Öfele und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 529.
- 15 G. Hutner und W. Gartzke, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2714.
- 16 R.W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron*, 21 (1965) 891;  
D.M. Lemal, E.P. Gosselink und S.D. McGregor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 582.
- 17 F.D. Mango und J.H. Schachtschneider, *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Verlag Marcel Dekker, New York, 1971.
- 18 J.S. Valentine, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 235.