

Preliminary communication

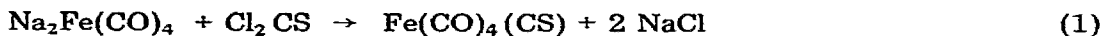
TETRACARBONYL(THIOCARBONYL)EISEN

WOLFGANG PETZ*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)
 (Eingegangen den 8. Dezember 1977)

Die Chemie carbonylanaloger CS-Komplexe hat sich in den letzten zehn Jahren erheblich entwickelt, mit dem Ergebnis, dass von fast allen Carbonylkomplexen zumindest die Mono(thiocarbonyl)-Derivate bekannt sind. Von Pentacarbonyleisen fehlen jedoch unseres Wissens adäquate Beispiele. Nur die Stammverbindung $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ist durch entsprechende CS-substituierte Derivate vertreten [1].

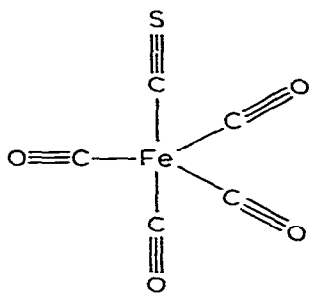
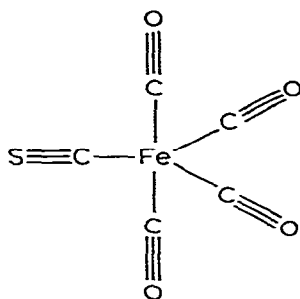
Wir fanden nun in der Enthalogenerierung von Thiophosgen durch $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 1.5 Dioxan zum ersten Mal Zugang zu der bisher noch nicht beschriebenen Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CS})$ (Gl.1). Man erhält I als hellgelbe, leicht flüchtige



(I)

Verbindung, deren Dampfdruck mit dem von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vergleichbar ist. Der diamagnetische lichtempfindliche Komplex löst sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln mit hellgelber Farbe und ist bei Raumtemperatur als orange-gelbes Öl einige Zeit stabil.

Im Massenspektrum erscheint neben dem Molekülpeak als höchste Massenzahl die vollständige Abbaureihe, die durch den sukzessiven Verlust von CO-Gruppen gekennzeichnet ist. Bei Raumtemperatur und 70 eV werden folgende Fragmente gefunden: $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CS})^+$, m/e 212, I_{rel} 17.2%; $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CS})^+$, m/e 184, I_{rel} 32.1%; $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CS})^+$, m/e 156, I_{rel} 6.8%; $\text{Fe}(\text{CO})(\text{CS})^+$, m/e 128, I_{rel} 45.5%; $\text{Fe}(\text{CS})^+$, m/e 100, I_{rel} 100%. Das IR-Spektrum von I zeigt bei 1320 und 1305 cm^{-1} zwei Banden, die wir dem komplex gebundenen CS-Liganden zuordnen. Aus der Bandenzahl schliessen wir, dass I in zwei Strukturisomeren vorliegt (Ia und Ib), die sich IR-spektroskopisch unterscheiden lassen. Wahrscheinlich spielen sterische Ligandeneffekte wegen des geringen Grössenunterschieds von CO und CS kaum eine Rolle, so dass axiale (C_{3v} -Symmetrie) und äquatoriale (C_{2v} -Symmetrie) Besetzung nebeneinander möglich ist:

(Ia, C_{3v})(Ib, C_{2v})

Die $\nu(\text{CS})$ -Frequenzen liegen deutlich höher als die vergleichbarer Thiocarbonylkomplexe vom Typ $\text{M}(\text{CO})_5(\text{CS})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [2]; daraus leitet sich für I (Ia und Ib) ein etwas höherer CS-Mehrfachbindungscharakter ab. Die Bande mit der höheren $\nu(\text{CS})$ -Frequenz ordnen wir in Analogie zu $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4(\text{CO})$ dem CS-Liganden in der axialen Position zu [3].

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich findet man drei voneinander abgesetzte Banden (Nujol: 2100, 2035 und 2000 cm^{-1} ; Film: 2100, 2035 und 1995 cm^{-1}) von starker Intensität; eine vierte ist in Nujollösung als Schulter bei ca. 2103 cm^{-1} zu erkennen. Die hohe Bandenlage entspricht dem ausserordentlich guten π -Akzeptorvermögen der komplex gebundenen CS-Gruppe, vergleichbar etwa mit dem von PF_3 . Von Liganden mit überwiegenden π -Akzeptoreigenschaften ist bekannt, dass sie in Komplexen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ die äquatoriale Position bevorzugen [3].

Die Strukturisomeren Ia und Ib sollten zusammen zu insgesamt fünf IR-aktiven $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen Anlass geben (C_{3v} : a_1, e ; C_{2v} : a_1, b_1, b_2); sie werden jedoch nicht alle beobachtet, da sich möglicherweise Banden überlagern. Die FeC -Schwingung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (485 cm^{-1}) ist bei I erwartungsgemäss langwellig verschoben (465 cm^{-1}). Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man bis -70°C nur zwei Signale, ($\delta(\text{CO})$ 211.2 ppm; $\delta(\text{CS})$ 327.5 ppm in Aceton- d_6 , rel. zu i. TMS), die anzeigen, dass sich die Isomeren (Ia und Ib) rasch ineinander umwandeln. Die chemischen Verschiebungen der CO- und CS-Kohlenstoffatome von I sind mit den δ -Werten von $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CS})$ ($\delta(\text{CO})$ 211.4 ppm; $\delta(\text{CS})$ 331.1 ppm) [4] gut vergleichbar.

Präparative Vorschrift

Eine Lösung von 1.90 g (16.6 mMol) Thiophosgen in 20 ml abs. Ether wird langsam (ca. 40 min) zu einer Suspension von 5.75 g (16.6 mMol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5$ Dioxan in 100 ml Ether bei -78°C zugetropft. Anschliessend wird ohne weitere Kühlung alles Flüchtige in eine Hochvakuumfalle abgezogen. Man trennt vom Ether durch fraktionierte Kondensation ab, löst den gelben Rückstand in 50 ml Pentan und chromatographiert über eine Säule (1 x 20 cm, Silica aktiv). Nach Entfernen des Lösungsmittels bei -78°C im Vakuum bleibt I als hellgelbes kristallines Produkt in der Hochvakuumfalle zurück. Durch weiteres Umkonden-

sieren erhält man den Thiocarbonylkomplex in reiner Form. Ausbeute ca. 6–10%. (Gef.: Fe, 26.08; S, 14.36. C₅ FeO₄ S ber.: Fe, 26.35; S, 15.13%) Molmasse (massenspektrom.) 212. Wegen der Flüchtigkeit der Verbindung konnten keine reproduzierbaren Kohlenstoffwerte erhalten werden.

Dank

Herrn Dr. Stephen Berger danken wir für die Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums.

Literatur

- 1 I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organometal. Chem.*, 66(1974) 161.
- 2 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95(1973) 7516.
- 3 H. Haas und R.K. Sheline, *J. Chem. Phys.*, 47(1966) 2996.
- 4 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 15(1976) 1089.