

Preliminary communication

CARBONYL—METALL-KOMPLEXE VON HETEROKUMULENEN

I. ÜBERGANGSMETALL—THIOKETEN-KOMPLEXE: ÜBER HEXA-CARBONYL-(1,1,3,3-TETRAMETHYL-2-THIOCARBONYLCYCLOHEXAN)-DIEISEN(0) UND PENTACARBONYL-(1,1,3,3-TETRAMETHYL-2-THIOCARBONYLCYCLOHEXAN)-CHROM(0)

ULRICH BEHRENS* und FRANK EDELMANN

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D2 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. Juli 1976)

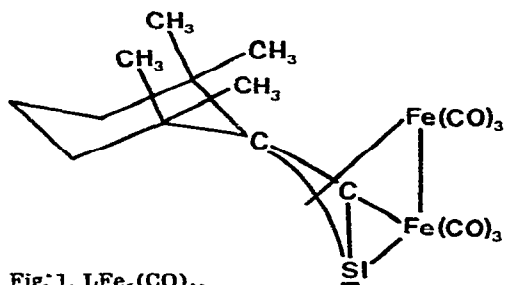
Summary

The synthesis of thioketene complexes by reaction of stable alkyl thioketenes with metal carbonyls is described. The complexes $\text{LFe}_2(\text{CO})_6$ and $\text{LCr}(\text{CO})_5$ ($\text{L} = 1,1,3,3$ -tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan) are characterized and their structures are deduced from spectroscopic data.

Übergangsmetall—Thioketen-Komplexe wurden bisher nur von Bis(trifluormethyl)thioketen und Kohlensubsulfid mit Platin und Iridium als Zentralatom beschrieben [1, 2]. Im Falle des Bis(trifluormethyl)thioketens dienten dabei heterocyclische Schwefelverbindungen als Ausgangssubstanzen [1]. Bei ausreichender sterischer Hinderung lassen sich auch Alkylthioketene darstellen und handhaben [3—5]. Wir fanden, dass solche Thioketene glatt mit Metallcarbonylen zu stabilen Verbindungen reagieren.

Bei der Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan (L) entsteht in guter Ausbeute eine praktisch luftstabile, schwarze, kristalline Substanz der Zusammensetzung $\text{LFe}_2(\text{CO})_6$, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist.

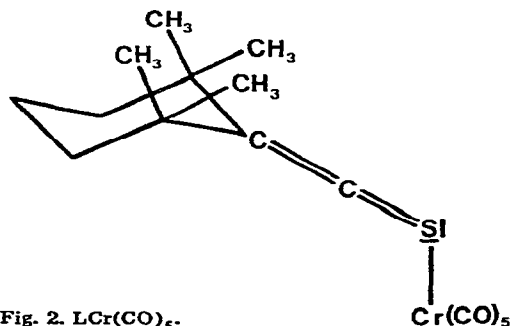
Der Komplex zeigt im Massenspektrum neben dem Molekülion $\text{LFe}_2(\text{CO})_6^+$ die für CO-Komplexe typische sukzessive Abspaltung der CO-Liganden. Im ^1H -NMR-Spektrum treten die für den Alkylrest des Thioketens zu erwartenden Signale auf. Das IR-Spektrum zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich fünf intensive Banden für endständiges CO. Die für die (C=C=S)-Gruppierung charakteristische Bande um 1750 cm^{-1} tritt im Spektrum des Komplexes nicht mehr auf. Wir schlagen des-

Fig. 1. $LFe_2(CO)_6$.

halb für den Eisenkomplex die in Fig. 1 abgebildete Struktur vor. Die beiden Kohlenstoffatome und das Schwefelatom der ursprünglich linearen Thioketen-gruppierung bilden hierbei ein gewinkeltes η -Allylsystem aus, das an das erste Eisenatom gebunden ist; an das zweite Eisenatom ist der Ligand über eine σ -Bindung vom mittleren C-Atom und ein freies Elektronenpaar des Schwefels koordiniert. Eine Eisen-Eisen-Einfachbindung vervollständigt die Edelgaskonfiguration der Metallatome. Eine analoge Struktur wurde bereits röntgenographisch beim Keten iminkomplex, Hexacarbonyl-(4,4-diphenyl-2-azabuta-2,3-dien)dieisen, $(Ph_2C=C=NMe)Fe_2(CO)_6$, gefunden [6].

Chromhexacarbonyl reagiert mit 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan (L) in ebenfalls hoher Ausbeute zu einer gut kristallisierenden orangeroten Verbindung, der auf Grund des Massenspektrums die Zusammensetzung $LCr(CO)_5$ zukommt. Der praktisch luftstabile Komplex löst sich ebenfalls äusserst leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Im IR-Spektrum zeigt sich neben den intensiven $\nu(CO)$ -Banden des $M(CO)_5$ -Restes die unveränderte typische $\nu(C=C=S)$ -Bande des Liganden. Es muss deshalb angenommen werden, dass das Thioketen über ein freies Elektronenpaar am Schwefel an das Metall gebunden ist (Fig. 2). Im 1H -NMR-Spektrum treten die zu erwartenden Signale des Liganden auf.

Weitere Thioketen-Komplexe wurden bei Umsetzungen mit $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $CpMn(CO)_3$, $MeCpMn(CO)_3$ und $Ru_3(CO)_{12}$ erhalten [7]. Bei Verwendung unsymmetrisch substituierter stabiler Thioketene, z.B. *t*-Butylisopropylthioketen bilden sich analoge Komplexe, deren Schmelzpunkte aber oft unterhalb Raumtemperatur liegen [7]. Durch z.Zt. in Arbeit befindliche Röntgenstrukturanalysen sollen einige der neuen Komplexe strukturell gesichert werden. Geplant sind weiterhin Umsetzungen mit weniger stabilen Thioketenen (z.B. Phenylthioketen).

Fig. 2. $LCr(CO)_5$.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas und in getrockneten (Na/K-Legierung) und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

(a) *Hexacarbonyl-(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)-diesel(0)* ($LFe_2(CO)_6$). Eine Lösung von 0.9 g (5 mMol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan in 100 ml Pentan wird mit einem Überschuss von $Fe_2(CO)_9$ (4–5 g) drei Stunden bei 30°C gerührt. Es wird von überschüssigem $Fe_2(CO)_9$ abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingengt, um gebildetes $Fe(CO)_5$ zu entfernen. Der Rückstand wird mit wenig Pentan aufgenommen und an 10 cm Al_2O_3 (neutral) chromatographiert, wobei sich mit Pentan das schwarz-braune $LFe_2(CO)_6$ eluieren lässt. Einengen und Abkühlen des Eluats liefert die Substanz in reiner, kristalliner Form. Ausbeute 1.2 g (50%). (Gef.: C, 44.57; H, 4.10; Fe, 23.8; Mol-Gew. (massenspektroskopisch) 462 (bzgl. ^{56}Fe). $C_{17}H_{18}Fe_2O_6S$ ber.: C, 44.19; H, 3.93; Fe, 24.17%; Mol-Gew. 462.07). IR-Absorptionen in KBr: ($\nu(CO)$) 2062, 2020, 1985, 1971, 1948 cm^{-1} . NMR-Resonanzen in $CDCl_3$ (δ -Werte, bez. auf int. HMDS, in ppm): 1.10 (Singulett, 6 Protonen); 1.28 (Singulett, 6 Protonen); 1.63 (Multipllett, 6 Protonen).

(b) *Pentacarbonyl-(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)-chrom(0)* ($LCr(CO)_5$). Eine Lösung von 0.9 g (5 mMol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan und 1.1 g (5 mMol) $Cr(CO)_6$ in 100 ml THF wird bei Raumtemperatur sechs Stunden lang mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (125 Watt, Duran-Glas) bestrahlt. Die hellrote Lösung wird im Vakuum eingengt und der Rückstand mit Hexan aufgenommen. Es wird von wenig $Cr(CO)_6$ abfiltriert und an 50 cm Kieselgel chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst wenig blauviolette Thioketen, danach mit Benzol/Hexan orangefarbenes $LCr(CO)_5$ eluiert. Einengen und Abkühlen des Eluats liefert die Substanz in reiner, kristalliner Form. Ausbeute 1.3 g (70%). (Gef.: C, 51.59; H, 5.00; Cr, 13.6; Mol-Gew. (massenspektroskopisch) 374 (bzgl. ^{52}Cr). $C_{16}H_{18}CrO_5S$, ber.: C, 51.33; H, 4.85; Cr, 13.89%; Mol-Gew. 374.38). IR-Absorptionen in KBr: ($\nu(CO)$) 2062, 1992, 1958, 1936, 1919 cm^{-1} ; $\nu(C=C=S)$ 1739 cm^{-1} . NMR-Resonanzen in $CDCl_3$ (δ -Werte, bez. auf int. HMDS, in ppm): 1.16 (Singulett, 6 Protonen); 1.22 (Singulett, 6 Protonen); 1.48 (Multipllett, 6 Protonen).

Dank

Wir danken Herrn Dr. E. Schaumann für eine Probe des 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexans und der BASF AG Ludwigshafen für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl.

Literatur

- 1 M. Green, R.B.L. Osborn und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A.* (1970) 944.
- 2 A.P. Ginsberg und W.E. Silverthorn, *Chem. Commun.*, (1969) 823.
- 3 E.U. Elam, F.H. Rash, J.T. Dougherty, V.W. Goodlett und K.C. Brannock, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2738.
- 4 E. Schaumann und W. Walter, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3562.
- 5 E. Schaumann, private Mitteilung.
- 6 K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura und T. Watanabe, *Chem. Commun.*, (1971) 991.
- 7 Veröffentlichung in Vorbereitung.