

ÜBER EIN CARBONYLEISENHALTIGES SCHWEFELYLID

LOTHAR WEBER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Mai 1976)

Summary

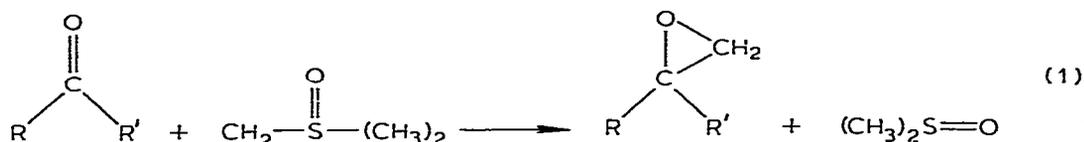
From the reaction of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{PF}_6^-$ with two equivalents of $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{(O)CH}_2$ in THF a yellow complex of composition $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ is obtained in addition to $(\text{CH}_3)_3\text{SOPF}_6$. The chemical and spectroscopic properties of the iron complex are described.

Zusammenfassung

Aus der Reaktion von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{PF}_6^-$ mit zwei Äquivalenten $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{(O)CH}_2$ in THF wird neben $(\text{CH}_3)_3\text{SOPF}_6$ ein gelber Komplex der Zusammensetzung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ erhalten. Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften des Eisenkomplexes werden beschrieben.

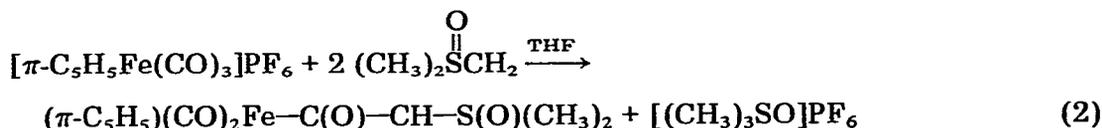
Die Umsetzung von organischen Carbonylverbindungen mit Phosphoniumyliden, die Wittig-Reaktion, ist eine wichtige Darstellungsmethode von Olefinen. Wittig-analoge Reaktionen von Yliden und metallorganischen Carbonylen sind dagegen selten. Kaska et al. erhielten aus Hexaphenylcarbodiphosphan und $(\text{OC})_5\text{MBr}$ neben Triphenylphosphinoxid Komplexe des Typs $(\text{OC})_4\text{BrM}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) [1]. Mittels der photochemischen Reaktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ liess sich $(\text{OC})_5\text{W}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ darstellen [2]. Methyltriphenylphosphoran liess sich zwar an koordiniertes CO in $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$) addieren, jedoch stabilisiert sich das primär entstehende Betain durch Umylidierung mit einem weiteren Molekül Ylid und nicht durch Phosphinoxideliminierung. Die Verbindungen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]^+ [(\text{OC})_5\text{M}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ lassen sich mit $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{F}(\text{OC})_5\text{M}-\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ methylieren ($\text{M} = \text{Cr, W}$) [1]. Uns interessierte die Frage, ob Schwefelylide in der Lage sind, nucleophil an koordiniertes CO addiert zu werden und ob Folgereaktionen, ähnlich denen in der organischen Chemie, beobachtet werden können [3].

Aus der photochemischen Umsetzung von $M(\text{CO})_6$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}(=\text{O})\text{CH}_2$ [3] in Äther lassen sich disubstituierte Komplexe des Typs $(\text{OC})_4\text{M}[\text{CH}_2-\text{S}(=\text{O})(\text{CH}_3)_2]_2$ als Hauptprodukte isolieren ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Eine nucleophile Addition wurde nicht beobachtet [4]. Offensichtlich reicht die Nucleophilie dieses



Ylids nicht aus, um an koordiniertes CO addiert zu werden. Ein Mass für die Elektrophilie koordinierten Kohlenmonoxids ist die Kraftkonstante der CO-Valenzschwingung [5].

Die Umsetzung von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{PF}_6^-$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}(=\text{O})\text{CH}_2$ im Verhältnis 1 : 2 in THF verläuft bei Raumtemperatur rasch. Neben farblosem $[(\text{CH}_3)_3\text{SO}]\text{PF}_6$ (Fp. 237–240°C, IR (KBr) 1240 cm^{-1} st $\nu(\text{SO})$; 838 cm^{-1} sst $\nu(\text{PF}_6)$, $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) δ 3.97 ppm), das quantitativ ausfällt, lässt sich aus der braunen Lösung ein gelber Feststoff isolieren. Die diamagnetische Verbindung schmilzt bei 76–78°C unter Zersetzung. Sie löst sich gut in polaren Lösungsmitteln wie THF, Aceton, Pyridin, Acetonitril und Methylenchlorid, mässig in Äther und Toluol. In gesättigten Kohlenwasserstoffen ist der Komplex unlöslich. An der Luft ist die Verbindung für kurze Zeit stabil, färbt sich jedoch nach einigen Stunden orangerot bis rotviolett. Analytische Zusammensetzung und spektroskopische Eigenschaften weisen die Substanz als $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ aus. Die Bildungsreaktion lässt sich durch Gleichung 2 beschreiben.



(1)

Der erste Schritt der Reaktion stellt eine nucleophile Addition des Ylids an koordiniertes CO dar. Das Zwischenprodukt, ein Sulfoxoniumsalz, wird umyliert. Dieser Reaktionstyp erinnert an die Bildung von Carbamoylkomplexen aus $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ und primären wie sekundären Aminen [6]. Aus Carbamoyl und Alkoxy-carbonyl-Komplexen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ ($\text{X} = \text{NR}_2, \text{OR}$) wird durch HCl das $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Ion in Umkehrung der Bildungsgleichheit erhalten [6]. Wird eine THF-Lösung von I mit überschüssiger ätherischer HCl behandelt, so bilden sich die Ionen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{SO}]^+$, die sich als Hexafluorophosphate in 68% Ausbeute isolieren und mittels IR- und NMR-Spektren identifizieren lassen. ($\nu(\text{SO})$ 1236 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ 2110, 2060 cm^{-1} , δ 6.17 ppm s, 5 H, (C_5H_5); δ 4.04 ppm s, 9 H, (CH_3)). Neben strukturellen Merkmalen von Metallacylverbindungen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2-$

FeC(=O)Y ($\text{Y} = \text{CH}_3, \text{NR}_2, \text{OR}$) besitzt I auch den formalen Charakter eines stabilisierten Ylids des Typs

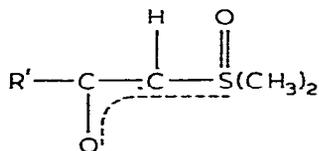
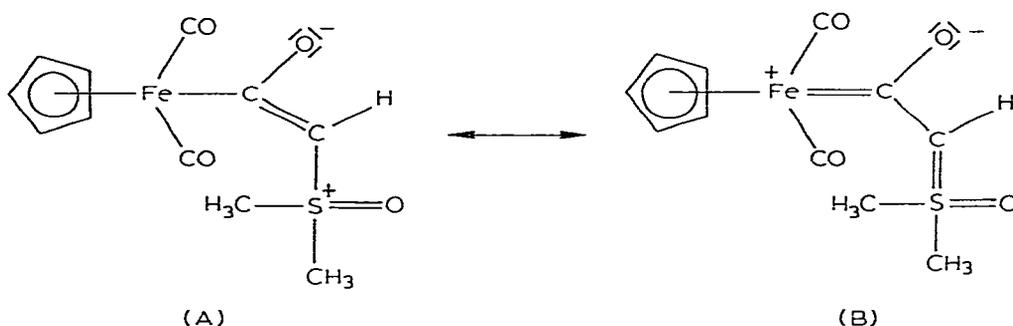


Tabelle 1 gibt die charakteristischen Daten der IR- und ^1H -NMR-Spektren von I im Vergleich zu denen von analogen Metallacylverbindungen und stabilisierten Sulfoxoniumyliden wieder.

Beim IR-Spektrenvergleich fällt auf, dass die endständigen CO-Gruppen besonders aber die Acylcarbonylgruppe von I bei längeren Wellen absorbieren als die entsprechenden Gruppen in II–IV. Die Metallacylcarbonylgruppe in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C(=O)X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) kann einerseits mit gefüllten $3d$ Bahnen des Metalls [9,10], wie auch mit freien Elektronenpaaren benachbarter Heteroatome [7] in Wechselwirkung treten, was in beiden Fällen zu einer Erniedrigung der CO-Bindungsordnung führt. Die Wechselwirkung dieser CO-Gruppe mit dem carbanionischen Zentrum der Ylidfunktion in I sollte naturgemäss ausgeprägter sein als die mit den freien Elektronenpaaren neutraler und stärker elektronegativer Substituenten wie Stickstoff oder Sauerstoff. In den IR-Spektren von I und VI liegen die Banden der CO-Acylschwingungen in der gleichen Grössenordnung und gegenüber den entsprechenden Valenzschwingungen von V und VII langwellig verschoben. In VI wird durch Konjugation mit dem aromatischen Ring die Carbonylgruppe gegenüber V und VII in der Bindungsordnung erniedrigt. Eine Wechselwirkung der Acylgruppe mit besetzten $3d$ Orbitalen des Eisen mag einen ähnlichen Effekt bewirken.



Die Valenzschwingungsfrequenzen der endständigen CO-Gruppen in I–IV werden durch das σ -Donor- und π -Akzeptorverhalten des jeweiligen Acylliganden bestimmt. Durch ausgeprägte Konjugation der Acylgruppe mit dem carbanionischen Zentrum ist die π -Akzeptorfähigkeit derselben in I gegenüber der in II–IV erniedrigt, was die längerwelligen $\nu(\text{CO})$ Banden in I verständlich macht. Auch das ^1H -NMR-Spektrum unterstreicht den ylidischen Charakter von I. Das am carbanionischen Kohlenstoff befindliche Proton absorbiert als Singulett bei 4.81–4.90 ppm je nach Lösungsmittel und liegt damit im Bereich olefinischer Protonen, vergleichbar den Methinprotonen in V bis VII. Die sechs Protonen der Dimethylsulfoxoniumeinheit absorbieren als scharfes Singulett bei 3.20–3.36

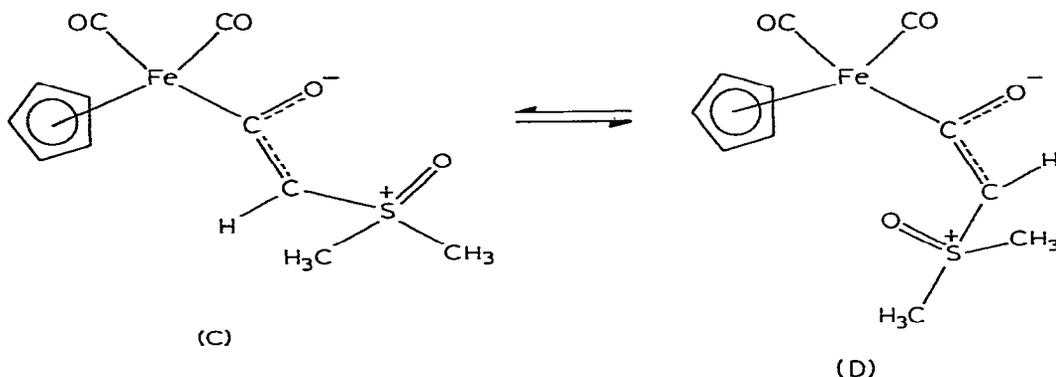
TABELLE 1

IR- UND ¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN (in cm⁻¹ bzw. ppm gegenüber TMS Standard) VON (π-C₅H₅)(CO)₂FeC(O)-CH-S(O)(CH₃)₂, (π-C₅H₅)(CO)₂-FeCOX (X = N(CH₃)₂, OCH₃, CH₃, Cl₃ UND R'C(O)-CH-S(O)(CH₃)₂ (R' = (C₆H₅)₂CH, C₆H₅, CH₃))

Verbindung	νCO (endst.)	νCO, (acyl)	LM	δ C ₅ H ₅	δ CH ₂ S	δ (CH ₃) ₂ S	LM
(π-C ₅ H ₅)(CO) ₂ Fe-C-CH ₂ S(CH ₃) ₂ 	I 1996st, 1990m, 1923st	1528sm/ 1500m	Nujol	4,90s(6H)	4,90s(1H)	3,20s(6H)	d ₃ -Acetonitril
(π-C ₅ H ₅)(CO) ₂ FeC-N(CH ₃) ₂ 	2010st, 1943st	1525m	CH ₂ Cl ₂	4,94s(6H)	4,81s(1H)	3,36s(6H)	d ₆ -Aceton CHCl ₃ [7]
(π-C ₅ H ₅)(CO) ₂ FeC-OCH ₃ 	2015st, 1960st	1612m	CH ₂ Cl ₂ [6]	4,88s(6H)			
(π-C ₅ H ₅)(CO) ₂ FeC-OCH ₃ 	2046st, 1995st	1665	C ₆ H ₁₂ [7]	4,86s(6H)			CH ₂ Cl ₃ [7]
(π-C ₅ H ₅)(CO) ₂ FeC-CH ₃ 	2035st, 1969st	1673	C ₆ H ₁₂ [7]	4,87s(6H)			CS ₂ [7]
(C ₆ H ₅) ₂ CH-C-CH-S(CH ₃) ₂ 	V 1563				4,82s(1H)	3,28s(6H)	CDCl ₃ [8]
C ₆ H ₅ C-CH-S(CH ₃) ₂ 	VI 1527				5,10s(1H)	3,40s(6H)	CDCl ₃ [8]
CH ₃ -C-CH-S(CH ₃) ₂ 	VII 1675				4,70s(1H)	3,45s(6H)	CDCl ₃ [8]

ppm und entsprechen in Lage und Multiplizität denen der stabilisierten Ylide V—VII. Das Singulett der Protonen des Cyclopentadienylringes erscheint praktisch an der gleichen Stelle wie die entsprechenden Signale in I—IV, sieht man von Lösungsmittelleffekten ab.

Bei Raumtemperatur erscheinen alle Protonen von I als scharfe Singuletts, was entweder auf einheitliche Stereochemie oder aber ein bei Raumtemperatur schnelles Gleichgewicht in folgendem Sinne schliessen lässt. Temperaturabhän-



gige $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen haben bis -90°C keine signifikanten Signalverbreiterung oder Aufspaltungen gezeigt. Die Möglichkeit, dass sich ein für die NMR-Zeitskala schneller Austausch zwischen C und D selbst noch bis -90°C abspielt, ist weniger wahrscheinlich als das Vorliegen eines einzigen Isomeren. Von beiden Isomeren C und D ist die *trans*-Konfiguration aus Gründen der Ladungsverteilung [11] wie auch aus sterischen Gründen die thermodynamisch bevorzugte.

Die Zuordnung der SO-Valenzschwingung ist nicht eindeutig möglich. Im IR-Spektrum einer Nujolverreibung von I erscheinen im Bereich der $\nu(\text{SO})$ Schwingung eine Bande mittlerer bis starker Intensität bei 1148 cm^{-1} und zwei weitere von mittlerer bis schwacher Intensität bei 1090 und 1072 cm^{-1} . In CH_2Cl_2 -Lösung lässt sich eine breite mittelintensive Bande bei 1175 cm^{-1} , eine weitere von ähnlicher Intensität bei 1070 cm^{-1} mit Schulter bei 1058 cm^{-1}

TABELLE 2

ISOMERIEVERSCHIEBUNG (IS) UND QUADRUPOLAUFSPALTUNG (QS) VON I IM VERGLEICH ZU CARBOXYL UND ACYLKOMPLEXEN IN mm/sec BEZOGEN AUF NATRIUMNITROPRUSSID STANDARD

	IS	QS	Lit.
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$	+0.320	1.66	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_3$	+0.265	1.68	13
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	+0.312	1.85	14
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+0.285	1.73	13

registrieren. Da sich im allgemeinen in Lösungsspektren $\nu(\text{SO})$ Banden gegenüber dem Festkörper-IR-Spektrum zu kurzen Wellen verschieben [12] könnte die Bande bei 1175 cm^{-1} im Lösungsspektrum bzw. bei 1148 cm^{-1} im Spektrum der Nujolverreibung mit Vorbehalt einer SO-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Das Massenspektrum von I zeigt keinen Molekularpeak M^+ , jedoch lassen sich Peaks bei m/e 281 $M^+ - \text{CH}_3$; 268 $M^+ - \text{CO}$, 218 $M^+ - (\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$; 205 $M^+ - \text{CH}-\text{S}(=\text{O})(\text{CH}_3)_2$ beobachten. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Dioxan zu 273 (ber. 296.13) bestimmt.

Das Mössbauerspektrum von I bestätigt, dass sich das Eisenatom in einer ähnlichen elektronischen und geometrischen Umgebung wie in entsprechenden Carbamoylkomplexen befindet.

Tabelle 2 gibt Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung von I im Vergleich zu analogen Carbamoyl- und zu Acylkomplexen bezogen auf Natriumnitroprussid Standard, wieder.

Präparative Vorschrift

Alle Versuche und Spektrenaufnahmen wurden unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel waren N_2 -gesättigt und frisch destilliert. IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 457, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren an einem Varian T60 und einem Varian HA 100 registriert. Zur Aufnahme der Massenspektren stand ein Varian CH 7 zur Verfügung.

Die Untersuchung des Mössbauereffektes an I wurde relativ gegen eine 20 mCi $^{57}\text{CoPd}$ -Quelle (Raumtemperatur) durchgeführt. Die Absorbieretemperatur betrug T 78 K. Die Mössbauerspektren registrierten wir mittels eines 512-Kanalanalysators im time mode in Verbindung mit einem Dopplergeschwindigkeits-Generator, der bei konstanter Beschleunigung und symmetrischer linearer Geschwindigkeitsfunktion betrieben wurde. An dieses Mössbauerspektrum wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Lorentz-Linien angepasst.

Darstellung von (Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl-ferro-formyl)dimethylsulfonium-methylid (I)

6.509 g $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{PF}_6^-$ (18.6 mmol) werden in 20 ml THF unter Eiskühlung suspendiert. In die Suspension werden 58.5 ml einer 0.635 N Lösung von Dimethylsulfoniummethylid [3] (37.2 mmol) getropft, wobei keine Gasentwicklung stattfand. Die Farbe der orangegelben Suspension vertiefte sich während der Zugabe des Ylids. Nach vollendeter Zugabe wird die rotbraune Lösung noch 30 min gerührt und abgefrittet. Der gelbe Feststoff wird mit 50 ml THF extrahiert, der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet (4.351 g; 98.5% d. Th. $(\text{CH}_3)_3\text{SOPF}_6$). Das Salz wird aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Die rotbraune THF-Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedunstet, der orangefarbene Rückstand mit 50 ml Toluol 20 min gerührt und filtriert. Das gelbe Produkt wird mit Petroläther gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus THF/Petroläther. Ausbeute 4.306 g (78.3% d. Th.).

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CHS}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ (Gef.: C, 44.90; H, 4.19; Fe, 18.77. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}_4\text{S}$ ber.: C, 44.62; H, 4.08; Fe, 18.86%.) Molekulargewicht (kryos-

kopisch in Dioxan) gef.: 273; ber.: 296.13.

-(CH₃)₃SOPF₆ (Gef.: C, 15.14; H, 3.71. C₃H₉F₆OPS ber.: C, 15.12; H, 3.81%.)

Reaktion von I mit ätherischer HCl

0.327 g I (1.1 mmol) werden in 10 ml THF gelöst, anschliessend 10 ml 3.8 N ätherischer HCl (38 mmol) hinzupipettiert. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Die orangegelbe Suspension wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt, der gelbe Feststoff abgefrittet und mit Äther gewaschen (0.361 g). Die gelbe Substanz wird in 5 ml Wasser gelöst, 0.652 g festes NH₄PF₆ (4.0 mmol) hinzugefügt und 20 min gerührt. Der gelbe Niederschlag abgefiltert, mit 2 × 20 ml Alkohol, dann mit 2 × 20 ml Äther gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (0.440 g). ¹H-NMR-Spektren in Aceton-*d*₆ und IR-Spektrum weisen die Substanz als ein 1 : 1 Gemisch von (CH₃)₃SOPF₆ (δ 4.04 ppm; 838 cm⁻¹ sst, 1236 cm⁻¹ st und [π-C₅H₅Fe(CO)₃]PF₆ (δ 6.17 ppm, Lit. [10] 6.14 ppm; 2110 cm⁻¹ st, 2060 cm⁻¹ st) aus. Ausbeute 68% d. Th.

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Schmid möchte ich für anregende Diskussionen, Herrn Dr. J. Pebler für die Aufnahme und Diskussion des Mössbauerspektrums und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium herzlich danken.

Literatur

- 1 W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 2847.
- 2 W.C. Kaska, D.K. Mitchell und R.F. Reichelderfer, J. Organometal. Chem., 47 (1972) 391.
- 3 E.J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 1353.
- 4 L. Weber, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 5 D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg, Inorg. Chem., 9 (1970) 1691.
- 6 L. Busetto und R.J. Angelici, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 391.
- 7 R.B. King, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 1918; R.B. King, M.B. Bisnette und A. Fronzaglia, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 341.
- 8 H. König und H. Metzger, Chem. Ber., 98 (1965) 3733.
- 9 J.P. Bibler und A. Wojcicki, Inorg. Chem., 5 (1966) 889.
- 10 M.P. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichard, Inorg. Chem., 5 (1966) 1177.
- 11 B.M. Trost, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 138.
- 12 R. Steudel, Z. Naturforsch. B, 25 (1970) 156.
- 13 R.H. Herber, R.B. King und G.K. Wertheim, Inorg. Chem., 3 (1964) 101.
- 14 W. Petz und J. Pebler, persönliche Mitteilung.