

Preliminary communication

SYNTHESE UND STRUKTUR EINES BENZODIOXOL-2-YLIDEN-EISEN-KOMPLEXES

ROLAND PFIZ und JÖRG DAUB*

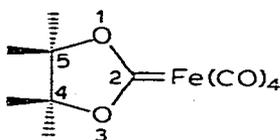
Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-84 Regensburg
 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. März 1978)

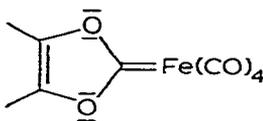
Summary

The synthesis of (1,3-benzodioxol-2-carbena)tetracarbonyliron from 2,2-dichlor-1,3-benzodioxol and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ is described. IR, ^1H NMR and mass spectral data are reported.

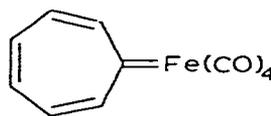
Dioxolanylidene mit sp^3 -hybridisierten C(4) und C(5) können an Tetracarbonyleisen(0) stabilisiert werden. Ein präparativer Zugang zu Verbindungen der Konstitution I ist die thermische oder photochemische Desulfurierung von 1,3-Dioxolan-2-thionen mit Pentacarbonyleisen [2]. sp^2 -Hybridisierte C(4) und C(5) in I müssen die Elektronendelokalisation im Heterocyclus und damit auch die Wechselwirkung zwischen C(2) und Fe verändern.



(I)

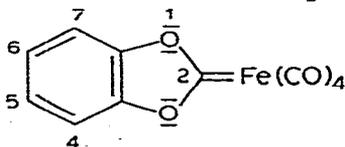


(II)



(III)

Diese Dioxol-2-yliden-Metallkomplexe (II) sind "isoelektronisch" mit dem bisher nicht beschriebenen Cycloheptatrienyliden-Komplex (III). Im Folgenden ist die Darstellung des Benzodioxol-2-yliden-Komplexes (IV) beschrieben. Den Verbindungen mit der Grundstruktur IV wird im übrigen Bedeutung als Zwischenstufen bei Abbauprozessen im Organismus zugewiesen [3].



(IV)

*Korrespondenzautor

Durch thermische oder photochemische Desulfurierung von *o*-Phenylenthionocarbonat (V) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ konnte IV nicht synthetisiert werden*. Die Enthalogenerung von VI mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ** führt dagegen zum Erfolg. IV ist ein hellgelber, gegen Sauerstoff empfindlicher Feststoff mit Schmelzpunkt 51°C . Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

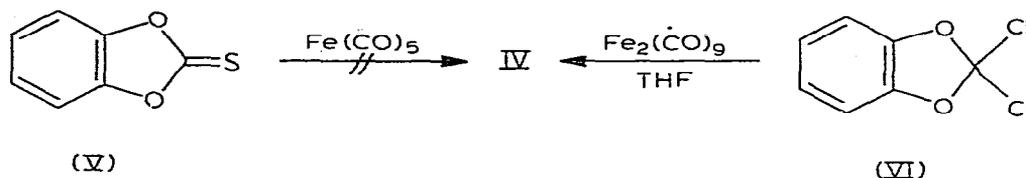


TABELLE 1

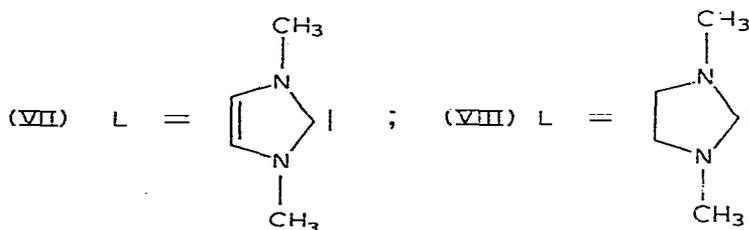
SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON IV

$^1\text{H-NMR}$	$\delta = 6.4 \text{ ppm (4H, 5H, 6H, 7H)}$
$\text{IR}^b \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2066m, 1994m, 1968s (CO-Streckschwingungen)
MS^c	m/e 288 (M^+ , 9%); 260 ($\text{LFe}(\text{CO})_3^+$, 11); 232 ($\text{LFe}(\text{CO})_2^+$, 8); 204 ($\text{LFe}(\text{CO})^+$, 25); 176 (LFe^+ , 71); 148 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OFe}^+$, 25); 120 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}^+$, 71); 94 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{Fe}^+$, 32); 56 (Fe^+ , 100)

^aIn C_6D_6 , ^bIn CCl_4 , ^c70 eV, Ionenquelle T 120°C , für alle angegebenen und direkt aufeinander folgenden Übergänge wurden metastabile Ionen nachgewiesen.

Im Vergleich zum Imidazolinylliden-Komplex (VII) $\nu(\text{CO})$: 2043, 1962, 1927 cm^{-1} [6] sind in IV die $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen nach höheren Wellenzahlen verschoben [7]. Die Wechselwirkung zwischen Carbenligand und Eisen in IV hat im Vergleich zur Wechselwirkung in VII einen höheren Wert für " π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnis" und damit einen höheren Doppelbindungscharakter

$\text{LFe}(\text{CO})_4$



*Die photochemische Umsetzung von V mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF führt zum entsprechenden Pentacarbonylthionocarbonatchrom(0)-Komplex [2b, 4].

**Geminale Dihalogenide konnten in anderen Fällen ebenfalls zur Synthese von Carbenkomplexen verwendet werden [5].

für die Fe—C-Bindung [1]. Die gleiche Abstufung wird bei dem Vergleich der Dioxolanyliden-Komplexe (I) mit dem Imidazolidinyliden-Komplex (VIII) gefunden [7, 8].

Dank

Für die MS-Spektren danken wir Dr. K. Mayer und E. Fischer. Diese Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert.

Versuche

Sämtliche experimentellen Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt. Reagentien und Lösungsmittel wurden sauerstoff- und wasserfrei eingesetzt.

(1,3-Benzodioxol-2-carbena)tetracarbonyl-eisen(0) (IV). Die Lösung von 1.91 g (10 mmol) (VI) [9] in 30 ml THF wird mit 3.65 g (10 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden 50 ml Petrolether zugegeben, dann filtriert man die Lösung über Kieselgel. Aus dem Filtrat kristallisieren bei -78°C 320 mg (11%) IV vom Schmp. 51°C . (Gef.: C, 45.56; H, 1.30. $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{FeO}_6$ ber.: C, 45.87; H, 1.39%.)

Literatur

- 1 K.H. Jogun, J.J. Stezowski, R. Pfiz und J. Daub, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 (a) J. Daub, U. Erhardt, J. Kappler und V. Trautz, *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) 423; (b) J. Daub und J. Kappler, *ibid.*, **80** (1974) C5; (c) Vergleichbare Verbindungen: P. Klemarczyk, T. Price, W. Priester und M. Rosenblum, *ibid.*, **139** (1977) C25.
- 3 Vgl. V. Ulrich, *Arzneim.-Forsch.*, **27** (1971) 1821.
- 4 Dissertation J. Kappler, Universität Regensburg 1975.
- 5 W. Petz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 288; *Angew. Int. Edit. Engl.*, **14** (1975) 367.
- 6 K. Öfele und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 529.
- 7 J. Schmetzer, J. Daub und P. Fischer, *Angew. Chem.* **87** (1975) 489; *Angew. Int. Edit. Engl.*, **14** (1975) 487.
- 8 B. Çetinkaya, P. Dixneuf und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1827.
- 9 L.M. Yagupol'skii, G.I. Klyushnik und V.I. Troitskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **34** (1964) 307; *Chem. Abstr.*, **60** (1964) 13352g.