

DIAMINOCARBENEISENTETRACARBONYLKOMPLEXE

II *. DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DES UNSUBSTITUIERTEN DIAMINOCARBENEISENTETRACARBONYL-KOMPLEXES

WOLFGANG PETZ

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge 3550 Marburg/Lahn (B R D)
 (Eingegangen den 17 Januar 1979)

Summary

The synthesis of diaminocarbentetracarbonyliron from the reaction of thiourea and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ is described. From IR, ^1H , ^{13}C , mass and Mossbauer spectroscopic data and from comparison with the data of substituted derivatives the structure of the title compound is deduced.

Zusammenfassung

Die Synthese von Diaminocarbeneisentetracarbonyl aus der Reaktion von Thioharnstoff mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird beschrieben. Aus IR-, ^1H -, ^{13}C -, MS- und Mossbauer-spektroskopischen Daten und aus dem Vergleich mit den Daten substituierter Derivate wird die Struktur der Titelverbindung abgeleitet.

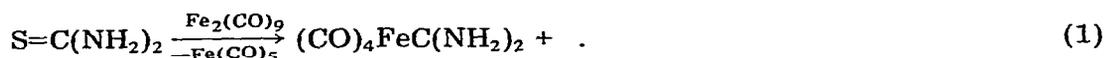
Für Thiocarbonylverbindungen $\text{S}=\text{CX}_2$ als Reaktionspartner von Übergangsmetallcarbonylen werden vier Reaktionstypen beschrieben, die von der Wahl der Substituenten X und der eingesetzten Carbonylverbindung abhängig sind (a) Enthaloxygenierung (für X = Halogen) und Bildung von Thiocarbonylkomplexen [1,2], (b) Addition des unveränderten Molekuls durch Verdrängung einer schwächeren Base [2,4,5], (c) Desulfurierung und Bildung von Olefinen und Carbenkomplexen [7] und (d) Bildung von Zweikernkomplexen unter Veränderung des Thiocarbonylderivates [8,9].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktion von Thiophosgen mit verschiedenen Carbonylderivaten des Eisens konnten wir $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$ nach a erhalten. Versuche, das $\text{S}=\text{CCl}_2$ als Komplexligand am Eisencarbonylsystem

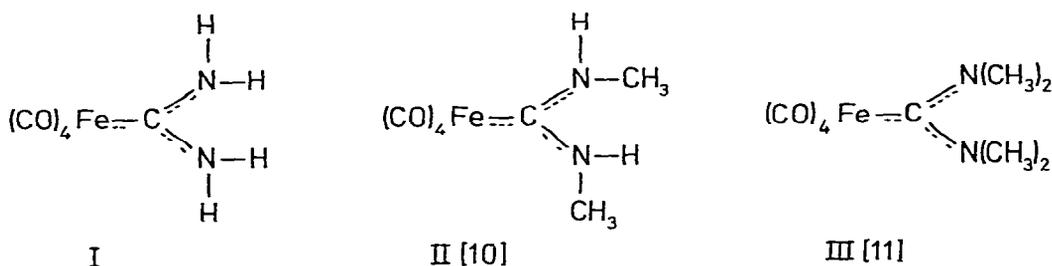
zu fixieren, schlugen bisher fehl. Alternativ dazu haben wir den Einbau von Thioharnstoff als Liganden untersucht, worüber hier berichtet wird

Ergebnisse

Wir fanden, dass die Umsetzung von Thioharnstoff mit Enneacarbonylisen dem Reaktionsmuster c folgt und unter Desulfurierung in mässigen Ausbeuten den Diaminocarbenkomplex I liefert



I ist eine sandfarbene, luftempfindliche Substanz, die im Hochvakuum sublimiert werden kann. Es ist der erste Komplex mit unsubstituiertem Diaminocarben als Ligand und damit der Grundkörper einer Reihe alkylierter Derivate, deren Synthesen auf unterschiedlichen Wegen gelingen



Die vorgechlagene Struktur mit lokaler C_{3v} -Symmetrie für den $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Rest und ebener Anordnung des Carbensystems lehnt sich weitgehend an die bekannte Molekülstruktur des Carbenkomplexes $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}]_2$ [12] an. Die Bildung eines "Tetracarbonylisenharnstoffs" [13] wird auch durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten substituierter Derivate bestätigt

Spektroskopische Untersuchungen

Die Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der spektroskopischen Daten von Diaminocarben-eisentetracarbonylkomplexen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I zeigt bei Raumtemperatur zwei stark verbreiterte sich überschneidende Signale, die bei tiefen Temperaturen in zwei getrennte Signale gleicher Intensität aufspalten. Zwei Sorten von Protonen und eine erhöhte Linienbreite der Signale sind mit der Bildung eines carbenoiden Liganden vereinbar. Die Signalaufspaltung ist als Folge einer Rotationsbarriere um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Achse zu werten, die von $(p-p)\pi$ Rückbindungsanteilen der Aminostickstoffatome herrührt und somit zu einer elektronischen Stabilisierung des Carbenkohlenstoffatoms führt.

Der grössere Raumbedarf einer Methylgruppe in II erfordert bereits eine abwechselnde *cis/trans*-Anordnung der sperrigen Reste. Eine gleichzeitige Enebnung zweier NMe_2 -Gruppen in III ist offensichtlich aus sterischen Gründen nicht mehr möglich, auch bei -50°C zeigt eine Singulett die chemische Äquivalenz aller Methylprotonen an. Möglicherweise liegt ein Gleichgewicht

TABELLE 1

^1H -, ^{13}C -NMR- UND IR-DATEN VON I IM VERGLEICH ZU DEN DATEN DER $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ KOMPLEXE II-IV (IR, in cm^{-1} , ^1H und ^{13}C NMR in ppm rel zu TMS)^a

L	IR (in cm^{-1})		^1H NMR (ppm)			^{13}C NMR (ppm)		Lit
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{NMe})$	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{FeC})$	
I	$\text{C}(\text{NH}_2)_2$	2050m, 1960m 1920s ^b	3490s 3370s	1450s	7 20d ^c	217 5	213 5	
II	$\text{C}(\text{NHMe})_2$	2046m, 1967m 1931s, 1925s	3482s 3395s	1550	7 07d	3 24 2 92		10
III	$\text{C}(\text{NMe}_2)_2$	2050m, 1924s(sh) 1925s	---	1510	2 69	220 3	233 9	11
IV	$\text{C}(\text{NMeCH}_2)_2$	2040m, 1959s 1938s		1500	2 90 2 55(NCH ₂)	217 2	212 8	13

^a m = mittel, s = stark, sh = Schulter, d = Dublett ^b In Toluol, in Nujol 2050m, 1960s, 1925s, 1885s ^c Bei 20°C, bei -50°C, $\delta(\text{NH}) = 7 63, 7 50$ (in Aceton- d_6)

zwischen zwei asymmetrischen Formen mit abwechselnder Einebnung einer NMe_2 -Gruppe vor, das sich auch bei tiefen Temperaturen nicht einfrieren lässt

Das ^{13}C -NMR-Spektrum unterstützt den für I getroffenen Strukturvorschlag. Die chemischen Verschiebungen beider Signale (für CO- und $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ -Kohlenstoffatome) sind mit den δ -Werten entsprechender Kohlenstoffatome von IV vergleichbar [14]. Der Ringschluss über die beiden Methylengruppen in IV schafft offenbar analoge sterische Bedingungen, die die $(p-p)\pi$ -Rückbindung fordert. Bei I und IV sollten daher auch ähnliche elektronische Verhältnisse am Carbenkohlenstoffatom herrschen. Die sterische Hinderung bei der offenen Form von III aussert sich in einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden Kohlenstoffsignals um 20 ppm.

Im IR-Spektrum von I erscheinen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich die für eine axiale Ligandenanordnung üblichen drei Banden (a_1, a_1, e).

Im Frequenzbereich über 3000 cm^{-1} beobachtet man zwei mittelstarke Banden, die $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Die gleichen Banden findet man auch im Spektrum von II, was mit der räumlichen Anordnung des Carbenliganden erklärt werden kann; beide NHMe -Gruppen enthalten nämlich je eine Protonenposition, die mit der von *cis*- und *trans*-Protonen von I identisch ist. Gegenüber der Ausgangsverbindung Thioharnstoff erscheinen die $\nu(\text{NH})$ zu höheren Wellenzahlen verschoben.

In den Massenspektren von I und III werden bei 70 eV die Molekulationen M^+ und die durch stufenweisen Verlust von CO-Liganden erzeugten Fragmente $(\text{CO})_n\text{FeL}^+$ ($n = 0-3$) erhalten. Das CO-freie Fragment FeL^+ erscheint jeweils mit der höchsten Intensität.

Der weitere Zerfall verläuft bei III in 6 bzw. I in 2 Schritten. Parallelen beobachtet man im Auftreten der Fragmente FeCNMe^+ (97, III) und FeCNH^+ (83, I), die sich von den entsprechenden Methylisonitril- bzw. Isocyansaure-eisentetracarbonylkomplexen ableiten.

Das Mossbauerspektrum von I kann ebenfalls zur Stützung unseres Strukturvorschlags herangezogen werden. Die Parameter von I gleichen denen einer Reihe von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ -Komplexen [15], wobei L ein Ligand mit einer Kohlenstoff-Donorfunktion darstellt. Ausser für $\text{L} = \text{CO}$ ($\delta = 0,18\text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E^Q = 2,56\text{ mm s}^{-1}$) [16] beobachtet man für diesen Komplexentyp δ -Werte zwischen $0,10$ und $0,20\text{ mm s}^{-1}$ und ΔE^Q -Werte zwischen $1,70$ und $2,00\text{ mm s}^{-1}$. Die Isomerieverschiebung δ ist ein Mass für die *s*-Elektronendichte am ^{57}Fe -Kernort [17], aus den gemessenen chemischen Verschiebungen einiger Komplexe mit Kohlenstoffdonorliganden lässt sich eine Steigerung der *s*-Elektronendichte durch die

TABELLE 2

MASSENSPEKTROSKOPISCHE FRAGMENTIERUNG DER CARBENKOMPLEXE I UND III BEI 70 eV (rel. Intens. in Klammern) ^a

	$[\text{M}]^+$	$[\text{M} - \text{CO}]^+$	$[\text{M} - 2\text{CO}]^+$	$[\text{M} - 3\text{CO}]^+$	$[\text{M} - 4\text{CO}]^+$
I	212 (18)	184 (40)	156 (8)	128 (75)	100 (100)
III	268 (3)	240 (84)	212 (65)	184 (95)	156 (100)

^a Der Abbau des FeL -Fragments erfolgt bei I in den Schritten $m/e = 83, 72, 56$, bei III $m/e = 141, 127, 113, 97, 85, 72, 56$.

TABELLE 3

MÖSSBAUER-DATEN VON I IM VERGLEICH ZU DEN PARAMETERN VON (CO)₄FeL-KOMPLEXEN (REL. ZU Na₂Fe(CN)₅NO · 2 H₂O BEI 78 K)

	L	IS (mm s ⁻¹)	ΔE ^Q (mm s ⁻¹)	Lit
I	C(NH ₂) ₂	0 135	1 87	
III	C(NMe ₂) ₂	0 208	1 97	14
V	C(O)NMe ₂ ⁻	0 103	1 76	14

Liganden in der Folge C(NMe₂)₂ < C(NH₂)₂ < C(O)NMe₂⁻ ableiten. Die Anfalligkeit von I gegenüber Luftsauerstoff ist im Vergleich zu III auffallend gesteigert. Wir führen dies auf die Anwesenheit reaktiver N—H-Bindungen im Molekül zurück. Wir hoffen diese Eigenschaft zum Aufbau weiterer Metallcarbenkomplexe nutzen zu können, da Peripheriereaktionen am C(NH₂)₂-System ohne Veränderung des (CO)₄Fe-Fragments möglich sein sollten. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Präparative Vorschrift

Die Versuche und spektroskopischen Aufnahmen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Für die Kernresonanzspektren standen die Geräte Varian T 60, XL 100, für die IR-Spektren Perkin—Elmer 457 und Massenspektren Varian MAT CH 7 zur Verfügung. Die C-, H-, N-Analysen wurden im analytischen Labor des Fachbereichs durchgeführt.

10 0 g Fe₂(CO)₉ (28 mmol) werden mit 2 0 g (26 mmol) Thioharnstoff 60 h in Toluol unter Inertgasatmosphäre magnetisch gerührt. Man trennt die dunkelbraune Lösung von Ungelöstem ab und engt bis auf wenige ml ein. Bei Zugabe von 50 ml Pentan fällt I als Rohprodukt an. Zur Reinigung wird bei 60°C/10⁻⁴ Torr an einen Kuhlfinger sublimiert. Man erhält eine sandfarbene kristalline Verbindung, die sich bei Zutritt von Luftsauerstoff sofort dunkelbraun färbt. Ausbeute 0 4 g (7% d. Th. bezogen auf Fe₂(CO)₉), Fp 89—92°C (Gef. C, 28 15, H, 1 88; N, 13 17, Fe, 26 38. C₅H₄N₂FeO₄ ber. C, 28 33, H, 1 90, N, 13 22, Fe, 26 35%) Molmasse 212 (massenspektroskopisch).

Dank

Für die Aufnahmen der Mossbauer-, Massen- und ¹³C-NMR-Spektren danken wir den Herren Dr. K. Schmitt, Dr. K. Steinbach und Dr. S. Berger.

Literatur

- 1 B. D. Dombek und R. J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 7516
- 2 W. Petz, *J. Organometal. Chem.* 146 (1978) C23
- 3 S. C. Tripathi, S. C. Srivastava und R. D. Pandey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 457
- 4 E. Lindner und W. Nagel, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1116
- 5 R. G. W. Gingench und R. J. Angelici, *J. Organometal. Chem.* 132 (1977) 377
- 6 G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.* 152 (1978) 95
- 7 J. Daub, U. Erhardt, J. Kappler und V. Trautz, *J. Organometal. Chem.* 69 (1974) 423
- 8 H. Alper und A. S. K. Chau, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 4905

- 9 H Alper und A S K Chau, *Inorg Chem* , 13 (1974) 232
- 10 K. Öfele und G C Kreiter, *Chem Ber* , 105 (1972) 529
- 11 W. Petz, *Angew Chem* , 87 (1975) 288.
- 12 G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber* , 105 (1972) 2714
- 13 J E Ellis, *J Organometal Chem* , 86 (1975) 1
- 14 M F Lappert und P L. Pye, *J. Chem Soc Dalton*, (1977) 2172
- 15 J Pebler und W Petz, *Z Naturforsch B*, 32 (1977) 1431
- 16 R H Herber, W R Kingston und G K Werthem, *Inorg Chem* , 2 (1963) 153
- 17 W.E Carroll, F A Deeney, J A Delaney und F J Lalor *J Chem Soc Dalton*, (1972) 718