

THIOCARBONYLKOMPLEXE DES EISENS

II *. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $[(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{S})\text{NMe}_2]^-$ UND $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{SMe})\text{NMe}_2$

WOLFGANG PETZ

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge, 3550 Marburg/Lahn (B.R.D.)
(Eingegangen den 18. August 1980)

Summary

$(\text{CO})_4\text{FeCS}$ reacts with the ortho amide of the carbon acid $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ to yield the anionic thiocarbamoyl complex I, which with "magic methyl" can be converted into the neutral carbene complex. The spectroscopic properties (IR, NMR and mass spectra) of the new complexes are discussed.

Zusammenfassung

$(\text{CO})_4\text{FeCS}$ reagiert mit dem Orthoamid der Kohlensäure $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ zum anionischen Thiocarbamoylkomplex I ab. I lässt sich mit "magic methyl" in den neutralen Carbenkomplex II umwandeln. Die spektroskopischen Eigenschaften (IR, NMR und MS) der neuen Komplexe werden diskutiert.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese und spektroskopischen Eigenschaften von $(\text{CO})_4\text{FeCS}$, des ersten Thiocarbonylderivats von Pentacarbonyl Eisen [1].

Andere Thiocarbonylkomplexe, die ebenfalls nur noch CO als weiteren Liganden enthalten, sind nur noch von Chrom, Molybdän und Wolfram bekannt [2]. Über die chemischen Eigenschaften dieser Komplexe wurde von Angelici et al. in mehreren Publikationen ausführlich berichtet [3–8]. Dabei hat sich gezeigt, dass der Angriff von Nucleophilen in der Regel am Thiocarbonylkohlenstoffatom erfolgt, das sich gegenüber noch anwesenden CO-Kohlenstoffatomen als reaktiver erweist. Man führt dies auf einen polaren Bindungsanteil zurück, mit Konzentration einer negativen Ladung am Schwefelatom [9]: $\text{M}=\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{S}}:$.

Mo-Rechnungen und IR-Untersuchungen weisen ausserdem darauf hin, dass der CS-Ligand nicht nur über bessere π -Akzeptoreigenschaften verfügt, sondern die CO-Gruppe auch noch als σ -Donor übertrifft [10].

* Part I siehe Ref. 1.

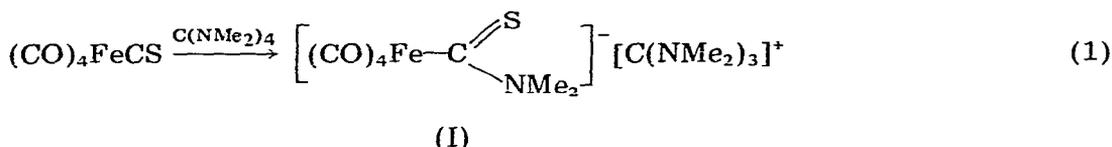
$(\text{CO})_4\text{FeCS}$ ist der erste nur-Carbonylkomplex mit einer CS-Gruppe als Ligand einer trigonalen Bipyramide, was sich gegenüber den Thiocarbonylkomplexen der VI. Nebengruppe in unterschiedlichen chemischen Eigenschaften niederschlagen sollte.

In einem ersten Beitrag über die Chemie dieses Komplexes berichten wir nachfolgend über Ergebnisse, die durch Umsetzung mit dem Amiddonor $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ eingeleitet werden.

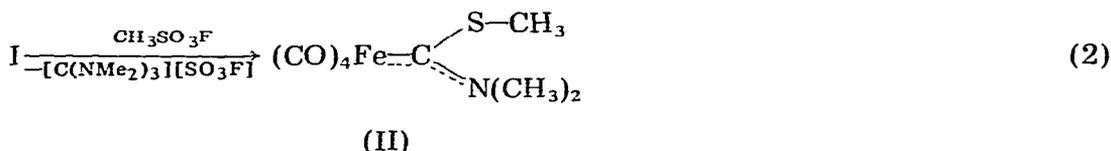
Ergebnisse

Setzt man $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ mit $(\text{CO})_4\text{FeCS}$ in analoger Weise wie mit Pentacarbonyl-eisen bei Raumtemperatur um [11], erhält man ein tiefrotes nicht kristallisierbares Öl, dessen spektroskopische Daten keine Hinweise auf die Anwesenheit von CS-Gruppierungen liefern. Die Farbe lässt eher auf ein Gemisch polyanionischer Verbindungen schliessen.

Führt man die Reaktion jedoch bei tiefen Temperaturen (-80°C) durch, lässt sich in fast quantitativer Ausbeute der sandfarbene Thiocarbamoylkomplex I gewinnen:



Die Dimethylaminogruppe wird unter diesen Bedingungen selektiv auf das Thiocarbonylkohlenstoffatom übertragen. I ist unter Schutzgas bei Raumtemperatur stabil und gut löslich in polaren organischen Medien. Die Methylierung von I mit "magic methyl" ergibt unter Abtrennung des Hexamethylguanidiniumkations als SO_3F^- -Salz den orange-farbenen Dimethylaminomethylthiocarbentetracarbonyl-eisenkomplex II:



Die Umsetzung erfolgt in Methylenechlorid mit fast quantitativer Ausbeute. II lässt sich aus Toluol/Pentan bei tiefen Temperaturen als orange-gelbe Kristalle gewinnen; bei Raumtemperatur liegt die Verbindung jedoch als Öl vor.

II ist für Carbenkomplexe des Eisens bemerkenswert stabil und lässt sich unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur mehrere Tage unzersetzt aufbewahren.

IR-Spektren

In den IR-Spektren von I und II beobachtet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils das für eine $(\text{CO})_4\text{FeL}$ -Gruppierung charakteristische Bandenmuster mit drei (CO) -Valenzschwingungen, was mit axialer Anordnung des Liganden L vereinbar ist. Die negative Ladung von I macht sich durch eine langwellige Verschie-

bung der (CO)-Valenzbanden gegenüber den Banden von II bemerkbar.

In Tab. 1 ist eine Auswahl repräsentativer IR-Banden der Komplexe I–III aufgelistet.

Im Vergleich zu III, dem zu I analogen anionischen Carbamoylkomplex, übt die Thiocarbamoylgruppe einen kleineren Donoreffekt aus; der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch Schwefel führt insgesamt zu kürzerwelligen $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen.

Im übrigen Teil werden die Spektren von I und III hauptsächlich von den Banden des Kations geprägt. Eine intensive scharfe Bande im Spektrum von I bei 1112 cm^{-1} , die nicht den Banden des Kations angehört, ordnen wir der (C=S)-Schwingung des Thiocarbamoylsystems zu; die entsprechende $\nu(\text{CO})$ -Schwingung von III liegt bei 1520 cm^{-1} [11].

Im Spektrum von II beobachtet man bei 1500 cm^{-1} eine mittelstarke Bande, die wir der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Schwingung zuordnen. Dies kann als Zunahme des C–N-Doppelbindungscharakters infolge der Alkylierung am Thiocarbonyl-Schwefelatom gedeutet werden. Banden in diesem Bereich erscheinen bei allen Carbenkomplexen des Eisens, deren Carbenkohlenstoffatome durch eine NR_2 -Gruppierung stabilisiert werden.

Eine Bande bei 862 cm^{-1} ist möglicherweise der (C–S)-Valenzschwingung zuzuordnen. In Pt-Komplexen, die ebenfalls den zu II analogen Carbenliganden enthalten, finden sich dazu Banden um 900 cm^{-1} [12].

NMR-Spektren

Das ^1H -NMR-Spektrum von I weist drei Singulets auf, mit den relativen Intensitäten 1/1/6. Daraus ergibt sich bereits eindeutig die Zuordnung für das Signal des Hexamethylguanidiniumkations (Tab. 1).

Die Rotation der NMe_2 -Gruppe von I um die C(S)–N-Achse ist bei Raumtemperatur bereits soweit eingeschränkt, dass diese Protonen in der Zeitskala des NMR-Spektrums nicht mehr chemisch äquivalent sind. Im Gegensatz dazu ergeben die entsprechenden Protonen von III ein Singulett, das sich bei -7°C in ein Dublett überführen lässt [11,13]. Die Tendenz zu Doppelbindungen ist beim Schwefel weniger ausgeprägt, was zu einer mangelhafteren Stabilisierung des Thiocarbamoylkohlenstoffatoms führt.

Die Bestimmung der Rotationsbarriere in I war wegen der thermischen Instabilität des Komplexes nicht möglich.

Während die Verschiebung der Kationensignale von I und III im gleichen Lösungsmittel erwartungsgemäss identisch ist, erscheint das Zentrum der N-Methylsignale von I gegenüber dem Singulett von III um 0.6 ppm zu tieferem Feld verschoben. Daraus kann gefolgert werden, dass die $(\text{CO})_4\text{FeC(S)}$ -Gruppierung insgesamt elektronegativer ist. Im ^1H -NMR-Spektrum von II beobachtet man drei Singulets gleicher Intensität; der Abstand der Signale der chemisch nicht äquivalenten N-Methylprotonen hat sich von 0.26 ppm (I) auf 0.61 ppm (II) erhöht.

Das Singulett der S-Methylprotonen zeigt, dass die freie Drehbarkeit um die C(NMe_2)–S-Achse nicht eingeschränkt ist. Es ist zu erwarten, dass diese Rotationsbarriere ähnlich niedrig liegt, wie bei entsprechenden Dimethylaminoalkoxycarbenkomplexen [14].

TABELLE 1
¹H-NMR- UND IR-DATEN VON I UND II: ZUM VERGLEICH SIND DIE DATEN VON III [(CO)₄FeC(O)NMe₂][C(NMe₂)₃]⁺ MIT AUFGEFÜHRT

	¹ H-NMR ^a			IR ^b			
	C(NMe ₂) ₃ ⁺	C(S, O)NMe ₂	C(NMe ₂)SMe	ν(CO)	ν(C=S)	ν(C-S)	ν(C≡N)
I ^c	2.47s	3.26s	2.99s	2015m, 1900(br)	1112s	—	—
II ^d	—	3.17s	2.56s	2050m, 1955s	—	862m	1500m
III ^c	2.41s	—	2.56s	1935s	—	—	—
				2000m, 1880(br)	—	—	—

^a in ppm, rel zu i. TMS, s = Singulett, ^b in cm⁻¹; in Nujol; s, stark; m, mittel; (br), breit. ^c in Acetonitril-d₃, ^d in Toluol-d₈.

Die chemische Verschiebung des Signals schliesst eine auch denkbare Methylierung am Eisenatom zur Koordinationszahl 6 aus. Dies steht im Einklang mit dem Bandenmuster der CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von II bestätigt die Folgerungen aus dem Protonenspektrum. Im rauschentkoppelten Spektrum werden bei hohem Feld ebenfalls drei Signale registriert, entsprechend den chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen im Molekül. Sie lassen sich durch ^1H -Kopplung in drei Quartetts mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten aufspalten ($\text{S}-\text{CH}_3$: δ 25.1 ppm, $J(\text{C}-\text{H})$ 132.5 Hz; $\text{N}-\text{CH}_{3\text{cis}}$: δ 44.8 ppm, $J(\text{C}-\text{H})$ 137 Hz, $^3J(\text{C}-\text{H})$ 3.3 Hz; $\text{N}-\text{CH}_{3\text{trans}}$: δ 53.4 ppm, $J(\text{C}-\text{H})$ 143 Hz, $^3J(\text{C}-\text{H})$ 2.7 Hz). Fernkopplungen der N-Methylprotonen mit den N-Methylkohlenstoffatomen ermöglichen eindeutig die Zuordnung zu N- bzw. S-Methylkohlenstoffatomen.

Bei tiefem Feld werden im Spektrum von II zwei Resonanzsignale beobachtet, die dem Carbonyl- (218.7 ppm) bzw. Carbenkohlenstoffatom (255.0 ppm) zuzuordnen sind. Ein Vergleich von ^{13}C -NMR-Daten verschiedener $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Carbenkomplexe zeigt die Abhängigkeit von $\delta(\text{C}_{\text{Carben}})$ von den Substituenten am Carbenkohlenstoffatom. So liegt $\delta(\text{C}_{\text{Carben}})$ "elektronenreicher" Carbenkomplexe etwa in der Grössenordnung der Abschirmung der relativ lagekonstanten Carbonylkohlenstoffatome. Nur der Tetramethyldiaminocarbenligand macht eine Ausnahme, was sicherlich auf sterische Ursachen zurückgeführt werden kann [15].

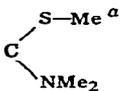
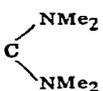
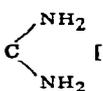
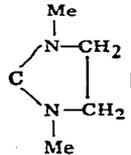
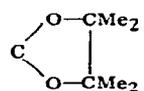
Schwefelsubstituenten wirken sich bekanntlich entschirmend auf sp^2 -Kohlenstoffatome aus [19]. Relativ zu den chemischen Verschiebungen elektronenreicher Carbenkomplexe bewirkt die Einführung einer SMe-Gruppe eine Tiefeldverschiebung um ca. 40 ppm. Der Beitrag zur elektronischen Abschirmung eines Carbenkohlenstoffatoms durch einen S- und einen N-Substituenten entspricht damit etwa dem Beitrag zweier OR-Gruppen.

Massenspektrum

Von II konnte bei 70 eV das Massenspektrum erhalten werden. Neben dem Molekülpeak treten alle durch schrittweisen Verlust von Kohlenmonoxid möglichen Abbauprodukte auf [M^+ : 271 (3.5%); $M^+ - \text{CO}$: 243 (44%); $M^+ - 2 \text{CO}$: 215 (31%); $M^+ - 3 \text{CO}$: 187 (53%); $M^+ - 4 \text{CO}$: 159 (100%)]. Ab der Massenzahl $M^+ - 3 \text{CO}$ beobachtet man durch Verlust von SMe_2 ($m/e = 125$ (32%))

TABELLE 2

^{13}C -NMR-DATEN EINIGER $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -CARBENKOMPLEXE (in ppm, rel. zu i. TMS)

Carben-Ligand		 [15]	 [16]	 [17]	 [18]
Fe-C	255.0	233.9	213.5	213.2	251.2
Fe-CO	218.7	220.0	217.5	217.4	215.3

^a In Toluol- d_8 , II.

eine Verzweigung in der Fragmentierung, die mit geringerer Intensität bis zum Bruchstück FeCNMe_2^+ ($m/e = 97$ (30%)) abläuft.

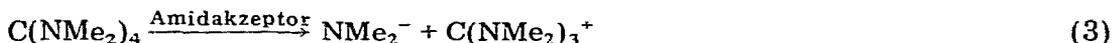
Der weitere Abbau des FeL^+ -Fragments erfolgt durch Abspaltung von Methylgruppen ($m/e = 144$ (100%); 129 (16%)); ferner beobachtet man die Bruchstücke Fe^+ ($m/e = 56$ (43%)) und FeS^+ ($m/e = 88$ (23%)). Ein Massenpeak bei $m/e = 103$ (36%) lässt sich möglicherweise dem freien Carbenliganden L^+ zuordnen.

Diskussion

Aus der Literatur sind bisher zahlreiche Synthesevarianten für Dialkylaminoalkylthiocarben-Komplexe bekannt. Keine der gewählten Strategien gingen jedoch von koordinativ gebundenen Thiocarbonylliganden aus, sondern nutzten die Reaktivität komplex gebundener Isonitrile oder Dithioalkylcarbenliganden aus. Auch Thiocarbamoylkomplexe als Vorstufe dieses Carbenkomplexstyps erforderten stets Dialkylthiocarbamoylchlorid als Ligandenlieferanten [12,20–22].

Die hier vorgestellte Reaktionsfolge zeigt, dass das Fischer'sche Konzept, die schrittweise Addition von harten Lewisbasen und Lewissäuren an komplex gebundene Carbonylgruppen; auch auf den CS-Liganden anwendbar ist.

Als Basenquelle dient $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$, das in Gegenwart eines Amidakzeptors zur Spaltung in NMe_2^- und das resonanzstabilisierte, zu $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ isoelektronische Hexamethylguanidiniumkation angeregt wird [23]:



Dennoch ist $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ zur allgemeinen Darstellung anionischer Carbamoylkomplexe nur beschränkt tauglich; von den binären einkernigen Carbonylkomplexen reagieren lediglich $(\text{CO})_5\text{Fe}$ und $(\text{CO})_4\text{Ni}$ in diesem Sinne. Die entsprechenden VIb Carbonylkomplexe verhalten sich dagegen inert [11].

Möglicherweise ist dieser Reaktionstyp verstärkt auf Thiocarbonylliganden anwendbar, was den Zugang zu Thiocarbamoylkomplexen allgemein erheblich erleichtern würde.

Niedrige Reaktionstemperaturen sind erforderlich, da die Gegenwart des CS-Liganden (kleineres δ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis) den $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Rest positioniert, was zur Erhöhung der elektrophilen Eigenschaften der übrigen CO-Kohlenstoffatome führt.

Bei Raumtemperatur werden vermutlich sowohl CO- als auch CS-Kohlenstoffatome des $(\text{CO})_4\text{FeCS}$ -Komplexes durch $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ angegriffen, wobei es schliesslich in einer noch ungeklärten Folgereaktion zur Abtrennung des CS-Liganden kommt.

Auf Grund der spektroskopischen Daten nehmen wir nicht an, dass das Schwefelatom in I und II als zusätzlicher Donor zur Koordination an das Zentralatom herangezogen wird, wie dies bei einigen Komplexen des Mangans der Fall ist [21].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffschutzgas und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die

Geräte Varian T60 (^1H) und Varian XL100 (^1H und ^{13}C) zur Verfügung. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457 Gerät aufgenommen. Zur Registrierung des Massenspektrums diente das Gerät CH7 von MAT (Bremen). Die Analysen wurden von der analytischen Abteilung des Fachbereichs ausgeführt.

$[(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{S})\text{NMe}_2]^-[\text{C}(\text{NMe}_2)_3]^+$ (I)

890 mg (4.2 mMol) $(\text{CO})_4\text{FeCS}$ werden in 30 ml abs. Toluol gelöst und die Lösung auf -80°C abgekühlt. Nach Zugabe von 790 mg (4.2 mMol) frisch sublimiertem $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ wird eine Stunde bei -80°C und weitere drei Stunden bei -40°C magnetisch gerührt. Es bildet sich ein sandfarbener Niederschlag, der nach Zugabe von ca. 20 ml Pentan bei -40°C über eine G3-Fritte filtriert und nach Waschen mit weiteren 20 ml Pentan im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 1.34 g (80% d. Th.) (Gef.: C, 41.60; H, 6.05; N, 13.80; S, 7.52; Fe, 13.62. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{FeN}_4\text{O}_4\text{S}$ ber.: C, 42.01; H, 6.04; N, 14.00; S, 8.01; Fe, 13.95%).

$(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{SMe})\text{NMe}_2$ (II)

1.00 g (2.5 mMol) I werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und auf -80°C abgekühlt. Unter magnetischem Rühren werden 0.2 ml MeSO_3F zugegeben. Die Lösung wird nach 30 min Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel rasch im Hochvakuum abgezogen. Der dunkelbraune Rückstand wird mit wenig Toluol (30 ml) extrahiert. Die filtrierte Lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens konzentriert und bei ca. -50°C langsam mit Pentan versetzt. Es fallen gelbe Kristalle an, die jedoch bei Raumtemperatur zu einem orange-gelben Öl schmelzen. Ausbeute 600 mg (90% d. Th.) (Gef.: C, 34.86; H, 3.18; N, 5.30. $\text{C}_8\text{H}_8\text{FeNO}_4\text{S}$ ber.: C, 35.44; H, 3.35; N, 5.17%) Molmasse 271 (massenspektroskopisch).

Dank

Der Autor (W.P.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für ein Forschungsstipendium.

Literatur

- 1 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, **146** (1978) C23.
- 2 I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.*, **10** (1977) 359.
- 3 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 7516.
- 4 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 7568.
- 5 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1261.
- 6 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 1089.
- 7 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2397.
- 8 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2403.
- 9 I.S. Butler, A. Garcia-Rodriguez, K.R. Plowman und C.F. Shaw, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2602.
- 10 D.L. Lichtenberger und R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2015.
- 11 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, **90** (1975) 223.
- 12 E.D. Dobrzynsk und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1513.
- 13 J. Schmetzer, J. Daub und P. Fischer, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 489.
- 14 E.O. Fischer, H.J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, **109** (1972) 162.

- 15 W. Petz, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 288.
- 16 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 415.
- 17 D.J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M.F. Lappert, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1982.
- 18 J. Daub und J. Kappler, *J. Organometal. Chem.*, **80** (1974) C5.
- 19 H.O. Kalinowsky und H. Kessler, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 43.
- 20 W.K. Dean, R.S. Charles und D.G. VanDerveer, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 3328.
- 21 W.K. Dean, J.B. Wetherington und J.W. Moncrief, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 1566.
- 22 W.M. Butler und J.H. Enemark, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 540.
- 23 W. Petz, *Z. Naturforsch. B*, **31** (1976) 1007.