

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-THIOKETEN-KOMPLEXE

VII*. ERZEUGUNG EINES VINYLIDEN-LIGANDEN AUS EINEM THIOKETEN DURCH SCHWEFELABSPALTUNG

HENNING UMLAND und ULRICH BEHRENS*

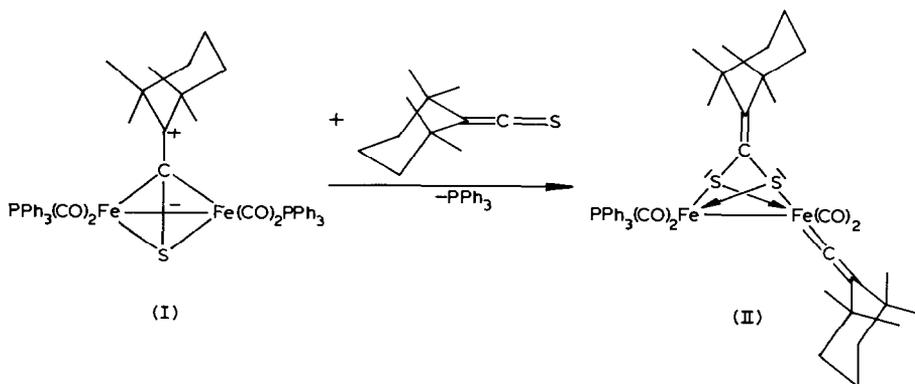
*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13*

(Eingegangen den 25. Juni 1984)

Summary

The thioketene iron cluster $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_6\text{CS}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_4\text{Fe}_2\text{S}$ (I) reacts with thioketene in excess quantitatively to a vinylidene complex, as confirmed by X-ray analysis.

Werner et al. berichteten vor kurzem über die Schwefelung eines Rhodium-Vinyliden-Komplexes, die zu einem Thioketen-Komplex führt [2]. Wir konnten jetzt die Umkehrreaktion beobachten, also die Erzeugung eines Vinyliden-Liganden aus dem Thioketen durch Schwefelabspaltung.



*VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Der Thioketen-Cluster-Komplex I, über den wir kürzlich berichteten [3], setzt sich mit überschüssigem Thioketen in praktisch quantitativer Ausbeute zum Vinyliden-Komplex II um. Dabei erfolgt Abspaltung eines Moleküls PPh_3 und Wanderung eines Schwefelatoms. Der gebildete Komplex II enthält damit einen Vinyliden- und einen 1,1-Dithiolato-Liganden. Eine solche Schwefelabspaltung, die in der Komplexchemie des verwandten Heteroallens CS_2 sehr häufig vorkommt und zu Thiocarbonyl-Komplexen führt, konnte hier erstmals mit einem Thioketen verwirklicht werden.

Der Vinyliden-Ligand von Verbindung II reagiert mit Schwefel nicht zum Thioketen, wie es bei dem Wernerschen Vinyliden-Rhodium-Komplex geschieht [2]

Im IR-Spektrum (n-Hexan) beobachtet man für die vier CO-Gruppen erwartungsgemäss vier Banden bei 2023s, 1988m, 1970m und 1939m cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CDCl_3 ; Resonanzen bei δ 0.83 (s, 2 CH_3), 1.14 (s, 2 CH_3), 1.29 (s, 4 CH_3), 1.41 (m, 6 CH_2), 7.34–7.73 (m, 3 C_6H_5) ppm) ist wenig informativ, da sich die meisten Signale der Cyclohexansysteme überlagern. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) erscheint die Resonanz des Vinyliden-C-Atoms C(12) bei extrem tiefem Feld (376.5 ppm). Vergleichbare Werte treten auch bei anderen Vinyliden- bzw. Carben-Komplexen auf [4]. Jede $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Einheit liefert je ein Signal (212.9, 216.1 ppm). Die restlichen Resonanzen sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Röntgenographische Untersuchungen*

Einkristalle von II wurden durch Abkühlung einer gesättigten Lösung der Substanz in Hexan erhalten.

Kristalldaten: $\text{C}_{44}\text{H}_{51}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{PS}_2$, monoklin, Raumgruppe Pn , a 930.4(4), b 1678.9(12), c 2732.9(17) pm, β 91.32(4)°; V 4268·10⁶ pm³; Z = 4; $d(\text{ber.})$ 1.32 g cm⁻³; lin. Absorptionskoeff. μ 7.96 cm⁻¹, Kristallgrösse 0.3 × 0.2 × 0.2 mm.

Auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden bis $\Theta \leq 23^\circ$ 4107 symmetrieunabhängige, signifikante Reflexe ($I_0 > 2\sigma(I_0)$), Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) registriert. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (MULTAN [5]) und anisotrop verfeinert ($R = 0.046$, Einheitsgewichte, keine H-Atome) [6].

Die asymmetrische Einheit wird von zwei Molekülen II gebildet, die sich in den Bindungslängen und -winkeln kaum voneinander unterscheiden. Es sind deshalb bei Fig. 1 (SCHAKAL-Zeichnung [7] von II) nur gemittelte Werte aufgeführt. Zentrales Strukturelement ist die käfigartige Anordnung der Atome Fe(1), Fe(2), S(1), S(2) und C(01). Der Abstand zwischen den Atomen C(01) und C(02) entspricht mit 134(2) pm einer Doppelbindung. Mit 130(2) pm (Länge von C(12)–C(13)) wird für die Vinyliden-C–C-Doppelbindung der gleiche Abstand wie im freien Thioketen gefunden [8]. Die Fe(2)–C(12)-Bindungslänge (179(1) pm) liegt in der gleichen Grössenordnung wie die Fe–CO-Abstände. Die Eisen–Eisen-Bindung besitzt eine Länge von 252.1(2) pm.

*Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50800, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

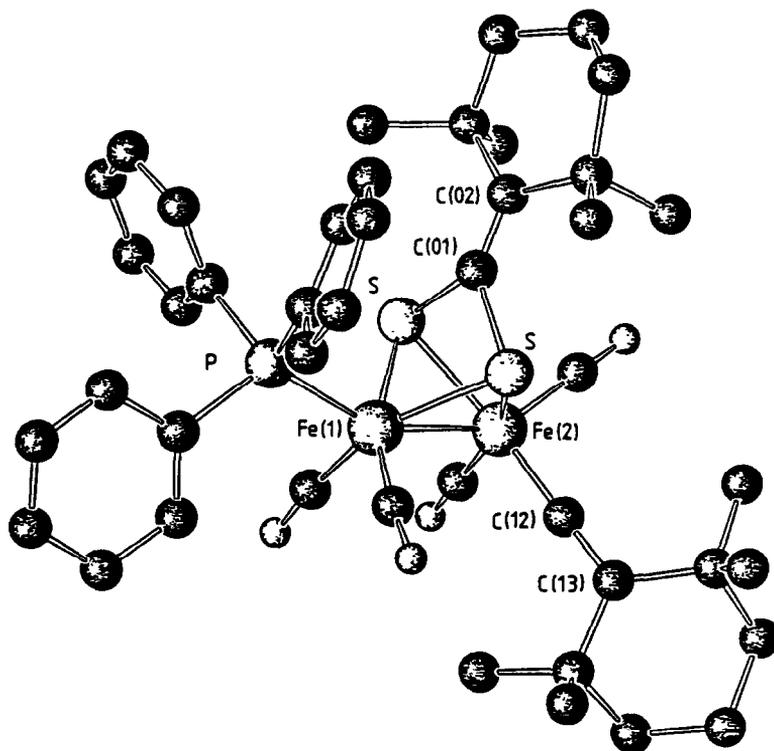


Fig. 1. Struktur von II im Kristall. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): Fe(1)–Fe(2) 252.1(2), Fe(1)–P 223.9(4), Fe(2)–C(12) 179(1), S–C(01) 182(1), C(01)–C(02) 134(2), C(12)–C(13) 130(2); Fe(2)–C(12)–C(13) 177(1).

Experimenteller Teil

Eine Lösung von 2.0 g (2 mmol) des Komplexes I [3] und 4.0 g (22 mmol) des Thioketens [9] in 100 ml Benzol wird unter N_2 -Schutz 3 h lang bei $60^{\circ}C$ gerührt. Dann wird im Vakuum auf 20 ml eingengt und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Hexan/Toluol). Die Hauptfraktion wird im Vakuum eingedampft und das Produkt aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute 1.2 g (72%); dunkelbraune Kristalle. Schmp. $149^{\circ}C$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 61.84, H, 5.97; P, 3.78; Fe, 13.23.

$C_{44}H_{51}Fe_2O_4PS_2$ (850.7) ber.: C, 62.12; H, 6.04; P, 3.64; Fe, 13.13. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 376.5 [C(12)]; 216.1, 212.9 [CO]; 147.1, 145.7, 137.3 [C(01), C(02), C(13)]; 134.6, 133.6, 129.8, 128.3 [Phenyl]; 43.4, 40.9, 36.2, 33.0, 31.8, 30.4, 27.4, 18.5, 17.7 [restlicher Ligand] ppm. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 61.8 ppm.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel.

Literatur

- 1 6. Mitteilung: R. Drews, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C40.
- 2 H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1022.
- 3 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 148; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 156.
- 4 B.E. Mann und B.F. Taylor: ¹³C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London 1981.
- 5 P. Main, MULTAN 80, Dep. of Physics, University of York, York, England.
- 6 G. Sheldrick, SHELX: Programs for Christal Structure Determination, Cambridge, 1975.
- 7 E. Keller, SCHAKAL, ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, 1981.
- 8 E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2698.
- 9 E. Schaumann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2755;
E. Schaumann und W. Walter, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3562.