

Ferriodithiocarbonsäure

Andreas Mayr, Heribert Stolzenberg und Wolf Peter Fehlhammer *

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabbeckstr. 34-36,
 D-1000 Berlin 33 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Juni 1987)

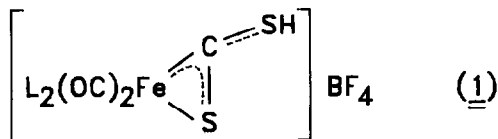
Abstract

The first complexes containing the dithiocarboxyl(CSSH) ligand in (η^1)-terminal and bridging positions are synthesized from $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ (= Fp^-), CS_2 , and H^+ ($\Rightarrow \text{FpCSSH}$) or Fp^- , CS_2 , Fp^+ , and HBF_4 ($\Rightarrow [\text{Fp}(\mu_2\text{-CSSH})\text{Fp}]\text{BF}_4$), respectively. They are characterized by their IR, NMR (^1H , ^{13}C), and mass spectra.

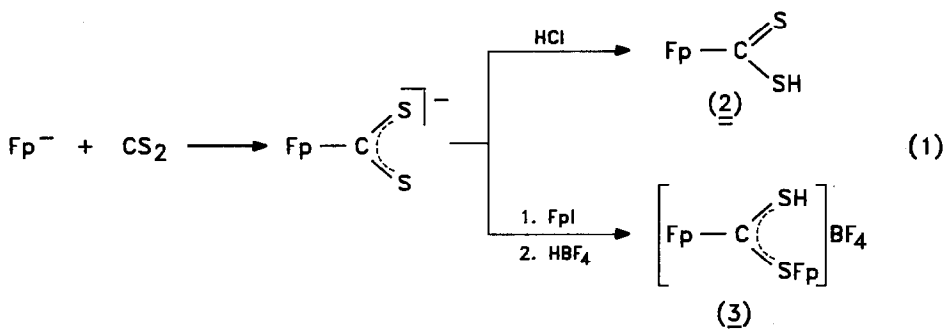
Zusammenfassung

Die ersten Dithiocarboxyl(CSSH)-Komplexe mit dem Liganden in (η^1)-terminaler und verbrückender Position werden aus den Komponenten $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ (= Fp^-), CS_2 und H^+ ($\Rightarrow \text{FpCSSH}$) bzw. Fp^- , CS_2 , Fp^+ und HBF_4 ($\Rightarrow [\text{Fp}(\mu_2\text{-CSSH})\text{Fp}]\text{BF}_4$) aufgebaut und spektroskopisch (IR, NMR (^1H , ^{13}C), MS) charakterisiert.

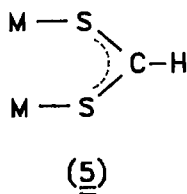
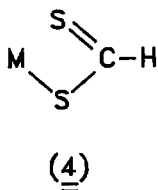
Wir haben vor einiger Zeit über einen ersten Dithiocarboxylkomplex mit *dihapto*-gebundenem Liganden (1) berichtet [1]. Das dabei angewandte Syntheseprinzip der sukzessiven Kombination der drei Komponenten "basisches Metall", CS_2 und Elektrophil hatte uns darüberhinaus zu diversen Dithioesterkomplexen geführt und liegt auch dem "systematischen Aufbau von zwei- und dreikernigen CS_2 -verbrückten Metallverbindungen" zugrunde [1–5].



Jetzt synthetisierten wir zwei weitere CSSH-Eisenkomplexe, in denen dieser Ligand $\eta^1(\text{C})$ -koordiniert ist (2) bzw. als Brücke fungiert (3) (Gl. 1). Dass in beiden Fällen Metall–C-Koordination vorliegt und nicht etwa die bekannten ausschliesslich S-koordinierten Isomeren 4 bzw. 5 entstanden sind [6], folgt bereits aus den



IR-Spektren, die klar Banden in einem für SH-Valenzschwingungen charakteristischen Bereich ($2500 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$) aufweisen. In den in KBr und Nujol aufgenommenen IR-Spektren von **2** erscheinen diese Banden stark langwellig verschoben ($2340, 2330 \text{ cm}^{-1}$), was auf das Vorliegen von Wasserstoffbrücken im Festkörper hindeutet. Während das $\nu(\text{CS}_2)$ -Bandenmuster der Ferriodithiocarbonsäure **2** dem von FpC(=S)SMe [7] und FpC(=S)SFp [8] ähnelt (alle drei Verbindungen haben Absorptionen bei 1020 ± 20 und $735 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$), ist **3** in dieser Hinsicht mit $[\text{FpC(SMe)SFp}]^+$ [5] und $[\text{FpC(SFp)SFp}]^+$ [4] zu vergleichen (920 ± 10 und $770 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$). Im η^2 -Koordinationsstyp (z.B. **1**) findet man die höherfrequente $\nu(\text{CS}_2)$ -Absorption generell über 1100 cm^{-1} [9].



Die ^1H -NMR-Spektren beider Verbindungen zeigen je ein stark verbreitertes SH-Signal, allerdings mit sehr unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Im Falle von **2** ist dies vermutlich auf einen intermolekularen Protonenaustausch über H-verbrückte Dimere zurückzuführen, wie sie auch für die isolobalen Alkylthioxanthogensäuren diskutiert werden [10]. Die beiden Cp-Signale von **3** sind selbst bei -60°C noch scharf, so dass – falls nicht überhaupt nur ein Konformer vorliegt – die $\text{C}\equiv\text{SFp}$ - und $\text{C}\equiv\text{SH}$ -Rotationsbarrieren ungewöhnlich niedrig sein müssen.

Erwartungsgemäss ist auch das ^{13}C -Kernresonanzspektrum von **2** (Exp. Teil) dem von FpC(=S)SFp (CDCl_3 : δ 297.4 (CS_2), 213.7, 212.3 (CO), 87.6 (Cp, $J(\text{CH})$ 179 Hz), 85.4 (Cp, $J(\text{CH})$ 181 Hz)) sehr ähnlich. Leider war das CS_2 -Signal von **3**, für das die stärkste Tieffeldverschiebung anzunehmen ist, nicht zweifelsfrei zuzuordnen.

Im Massenspektrum von **2** treten das Molekülion und $[\text{CpFe(CS)}]^+$ mit geringer, $[\text{CpFe(CSSH)}]^+$ mit sehr hoher Intensität auf. Wie bei RS(CSSH) spielt weiter die Herausspaltung von CS_2 (bzw. $\text{CS} + \text{S}$) im Sinne einer Umkehrung der Bildungsreaktion eine dominierende Rolle (Exp. Teil).

Auch die weitere Protonierung von **2** in Dichlormethan (seine Synthese erfolgte in THF) dient als Strukturbeweis: hier wie auch bei der Alkylierung resultiert der Thiocarbonylkomplex $[\text{FpCS}]^+$; Hinweise auf die Bildung der möglichen

Zwischenstufen $[\text{FpC}(\text{SH})_2]^+$ bzw. $[\text{FpC}(\text{SH})(\text{SR})]^+$ ergaben sich nicht. An feuchter Luft zersetzt sich die im festen Zustand doch recht stabile Ferriodithiocarbonsäure **2** allmählich zu $\text{FpC}(=\text{S})\text{SFp}$ und unterscheidet sich hierin deutlich von den homologen Metallo-carbonsäuren, die leicht zu Hydridokomplexen ($[\text{PtCl}(\text{COOH})(\text{PEt}_3)_2] \rightarrow [\text{PtCl}(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$) bzw. deren Folgeprodukten ($\text{FpCOOH} \Rightarrow \text{FpH} \Rightarrow \text{Fp}_2$) decarboxylieren [11,12].

Auch zu **3** existiert ein vergleichbarer COOH-Komplex, $[\text{Re}_3(\text{COOH})(\text{CO})_{14}]$, in dem jedoch beide Carboxylsauerstoffatome an der Verbrückung von insgesamt drei Metallen beteiligt sind [13].

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter N_2 -Schutz in getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die ca. 0.08 M Lösung von $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fp}]$ in THF wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Ellis und Flom hergestellt [14]. Die Reaktionsgefäße waren ausgeheizt.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet: IR: Zeiss IMR-25, MS: Varian MAT 212 (60 eV), NMR (^1H , ^{13}C): JEOL FX 90Q. Leitfähigkeit: WTW Modell LF39 mit Normmzelle ($1.0 \Omega^{-1}$). Die Schmelzpunkte (Heiztisch mit Mikroskop nach Kofler) sind unkorrigiert.

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(dithiocarboxyl)-eisen, FpCSSH (2)

Zu 125 ml einer auf -78°C gekühlten $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fp}]$ -Lösung (10.0 mMol) gibt man unter Rühren 0.8 ml (13.0 mMol) CS_2 und tropft nach 3 Min eine Lösung von 10.0 mMol HCl in Ether zu. Dann entfernt man die flüchtigen Anteile bei 0°C im Hochvakuum und extrahiert das trockene Rohprodukt ebenfalls bei 0°C portionsweise mit insgesamt 250 ml Ether. Die vereinten Extrakte werden schliesslich auf etwa 70 ml eingeeengt, mit dem gleichen Volumen n-Pentan versetzt und auf -40°C gekühlt. Es bilden sich 1.65 g (65%) eines rotbraunen, mikrokristallinen Niederschlages (Fp. $72-74^\circ\text{C}$, Zers.), der abfiltriert und kurz im Hochvakuum getrocknet wird. **2** ist in THF, CCl_4 , CH_2Cl_2 und Benzol gut löslich, jedoch zersetzen sich die Lösungen allmählich. Im Festzustand, unter N_2 und bei -30°C ist der Komplex dagegen monatelang haltbar. Analyse: Gef.: C, 37.80; H, 2.33. $\text{C}_8\text{H}_6\text{FeO}_2\text{S}_2$ (254.12) ber.: C, 37.81; H, 2.38%. MS (60 eV); m/e (^{56}Fe) (rel. Int. %) 254(2) M^+ ; 226(77) $[M - \text{CO}]^+$; 198(94) $[M - 2\text{CO}]^+$; 165(5) $[\text{CpFe}(\text{CS})]^+$; 154(43) $[\text{CpFe}(\text{SH})]^+$; 122(60) $[\text{CpFe}(\text{H})]^+$; 121(100) $[\text{CpFe}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 5.00 (s, Cp); 6.85 (s, breit, SH). $^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 293.3 (CSSH); 213.1 (CO); 88.2 (Cp, $J(\text{CH})$ 189 Hz). IR (KBr): 2340m,b ($\nu(\text{SH})$); 2015sst, 1953sst ($\nu(\text{CO})$); 1040st ($\nu(\text{C}=\text{S})$); 902m ($\delta(\text{CSH})$); 719m ($\nu(\text{C}-\text{S})$); 620m, 587m, 560st ($\delta(\text{FeCO})$); 500m, 448s ($\nu(\text{FeC})$) cm^{-1} . IR (CH_2Cl_2): 2485s ($\nu(\text{SH})$); 2030sst, 1986sst ($\nu(\text{CO})$); 1045st ($\nu(\text{C}=\text{S})$) cm^{-1} .

μ_2 -[Dithiocarboxyl- $\text{C}(\text{Fe}^1) : \text{S}(\text{Fe}^2)]$ bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen]-tetrafluoroborat, $[\text{FpC}(\text{SH})\text{SFp}]\text{BF}_4$ (3)

Zu einer Lösung von 0.43 g (1.00 mMol) $\text{FpC}(=\text{S})\text{SFp}$ [8] in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 0°C mittels einer Spritze 0.2 ml 54%ige etherische HBF_4 . Hierbei tritt ein Farbumschlag von Rot nach Braun auf, und es scheidet sich teilweise Produkt ab. Nach ca. 5 Min Rühren entfernt man das Solvens und wäscht den Rückstand mit 5

ml Ether. Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ bei -40°C ergibt 0.38 g (73%) gelbbraunes, mikrokristallines **3** (Fp. 115–118°C, Zers.). Leitfähigkeit: $\Lambda_M = 127 \text{ } \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^2$ (Aceton, 18°C, $c 5.7 \times 10^{-5} \text{ Mol l}^{-1}$). Analyse: Gef.: C, 34.31; H, 1.93. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{Fe}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (517.88) ber.: C, 34.79; H, 2.14%. $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 5.34, 5.50 (Cp); 9.2 (s, sehr breit, SH). $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (CD_3CN): 211.2, 209.9 (CO); 86.6, 85.0 (Cp). IR (KBr): 2530m ($\nu(\text{SH})$); 2050sst, 2007sst ($\nu(\text{CO})$); 912st, 772m ($\nu(\text{CS})$); 601st, 582m, 568st, 543m ($\delta(\text{FeCO})$); 487m ($\nu(\text{FeC})$) cm^{-1} .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer und P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 105.
- 2 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 661; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 626.
- 3 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, 44 (1980) L151.
- 4 H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) C7.
- 5 H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer, M. Monari, V. Zanotti und L. Busetto, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 73.
- 6 G. Gattow und W. Behrendt in A. Senning (Hrsg.), *Carbon Sulfides and Their Inorganic and Complex Chemistry*, S. 71ff, Thieme, Stuttgart, 1977.
- 7 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Synth.*, 17 (1977) 100.
- 8 J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2031.
- 9 H. Stolzenberg, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1983.
- 10 D. Hörner und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 442 (1978) 204.
- 11 M. Catellani und J. Halpern, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 566.
- 12 N. Grice, S.C. Kao and R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1627.
- 13 B.K. Balbach, F. Helus, F. Oberdorfer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 479; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 470.
- 14 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 263.