

Journal of Organometallic Chemistry, 402 (1991) 221–232
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21266

Clustervermittelte integrierende Spaltung von C=S-Bindungen: Synthese carbensubstituierter schwefelverbrückter Carbonyleisencluster *

B. Eber, G. Huttner *, L. Zsolnai und W. Imhof

*Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Juli 1990)

Abstract

The clusters $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$, **1**, behave like coordinatively unsaturated compounds in many reactions; they add two-electron donor ligands L via opening of one Fe–Fe edge. This reaction pattern presumably represents the initiation of a process, in which these clusters split thiocompounds $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$ into sulfur and carbene ligands, both of which are integrated into the resulting product cluster. With thiourea, *N,N'*-dimethylthiourea and thioacetamide the compounds **1** react to give the clusters $\eta^4\text{-}[\text{RP}\text{-}\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-S}\text{-}\overline{\text{Fe}(\text{CO})_2}(\text{CR}'\text{R}'')]\text{Fe}(\text{CO})_3$, **2** and **3**, in fair yields. The structure of the carbene-substituted clusters **2** and **3**, the square pyramidal framework of which may be regarded as an η^4 -coordinated 4π -metallaheterocycle, is documented by two X-ray analyses. The dynamic behaviour of the clusters **2** and **3** is analysed by NMR-spectroscopy: the strongly hindered rotation of the amino groups around the $\text{C}_{\text{carbene}}\text{-N}$ -bond is characteristic in all cases.

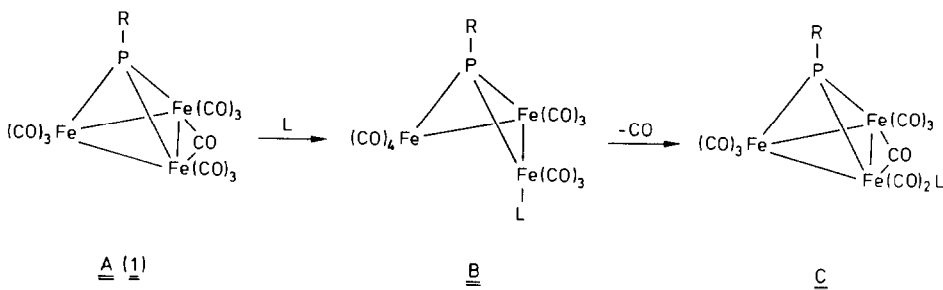
Zusammenfassung

Die Cluster $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$, **1**, verhalten sich bei vielen Reaktionen wie koordinativ ungesättigte Verbindungen, welche unter Öffnung einer Eisen–Eisen-Kante Zweielektronendonoriganden L aufzunehmen vermögen. Dieses Reaktionsmuster stellt vermutlich die Einleitung zu einem Prozess dar, in dem diese Cluster Thioverbindungen $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$ in Schwefel und Carbenliganden spalten, die beide in den Produktcluster integriert sind. Mit Thioharnstoff, *N,N'*-Dimethylthioharnstoff oder Thioacetamid reagieren die Verbindungen **1** in guten Ausbeuten zu den Clustern $\eta^4\text{-}[\text{RP}\text{-}\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-S}\text{-}\overline{\text{Fe}(\text{CO})_2}(\text{CR}'\text{R}'')]\text{Fe}(\text{CO})_3$, **2** und **3**. Die Struktur der carbensubstituierten Cluster **2** und **3**, deren quadratisch pyramidalen Gerüstaufbau im Modell eines η^4 -koordinierten 4π -Metallaheterocyclus verstanden werden kann, wird durch zwei Röntgenstrukturanalysen belegt. Das dynamische Verhalten der Cluster **2** und **3** wird durch NMR-Spektroskopie analysiert: Charakteristisch ist in allen Fällen die stark gehinderte Rotation der Aminogruppe um die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindung.

Einleitung

Die geschlossen tetraedrischen Cluster $\text{RPF}_3(\text{CO})_{10}$ **1** sind in der Lage, neutrale Zweielektronen-Liganden L unter Öffnung einer Metall–Metall Bindung zu ad-

* Frau Prof. Dr. M. Baudler zum 70. Geburtstag gewidmet.



Schema 1. Additions-Eliminierungsreaktionen an **1** [1].

dieren [1]. Unter Eliminierung von CO bilden sich aus den einseitig kantengeöffneten Verbindungen **B** nach einem weiteren Aktivierungsschritt die geschlossenen tetraedrischen Substitutionsprodukte $\text{RPFe}_3(\text{CO})_9\text{L}$, **C** (Schema 1) [1]. Die Substitution erfolgt also nicht als in der Ligandensphäre dissoziativ eingeleiteter Prozeß, sondern als Additions-Eliminierungssequenz unter Einbeziehung des Clustergerüsts in den Reaktionsablauf im Sinne von Schema 1.

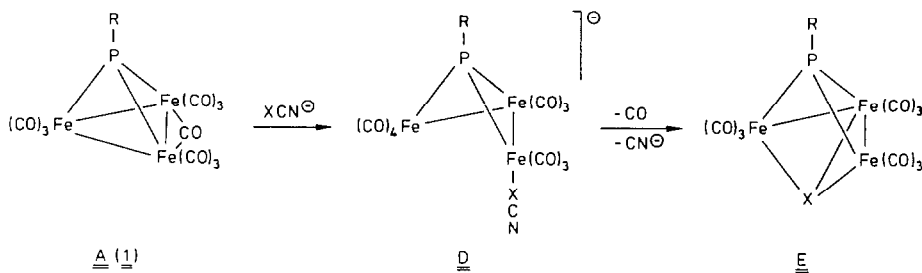
Für den Fall, daß L selbst ein reaktionfähiger Ligand ist, konnte gezeigt werden, daß den Addukten **B** außer der Decarbonylierung weitere Reaktionsmöglichkeiten offenstehen [2]. So erwies sich die Umsetzung von **1** mit XCN^- ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) unter nachfolgender *N*-Alkylierung des XC_N-Liganden als eine effektive Methode zur Einführung von μ_3 -Chalkogenbausteinen in Carbonylmetallcluster (Schema 2) [2].

Stabile Carbonylmetallcluster, die einen Carbenliganden vom "Fischer-Typ" enthalten, waren für die schwereren Elemente der 8. Nebengruppe (Ru, Os) verschiedentlich beschrieben worden [3]. Unter den Bedingungen der Fischer'schen Carbensynthese [4] konnten unlängst erstmals carbensubstituierte Eisencarbonylcluster erhalten werden [5,6].

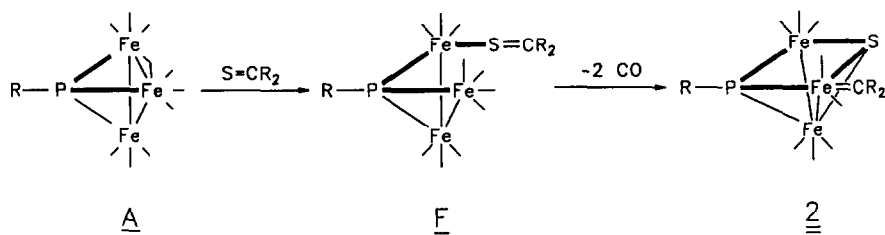
Wir berichten hier über die Umwandlung der Cluster $\text{RPFe}_3(\text{CO})_{10}$, **1**, in die dreikernigen Carben-funktionalisierten Cluster **2** und **3** durch spaltende Addition von $\text{RR}'\text{C}=\text{S}$.

Darstellung von **2** und **3** aus **1** und Thiocarbonylverbindungen

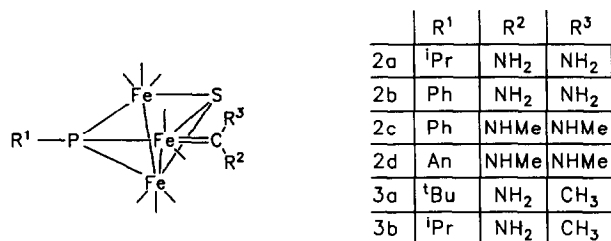
Die Cluster **1** [7] reagieren in Dichlormethan mit Thioharnstoff und seinen alkylierten Derivaten bzw. Thiocarbonsäureamiden unter photochemischer Aktivierung zu den Carbenkomplexen **2** und **3**.



Schema 2. Einbau von μ_3 -Chalkogenbausteinen in Cluster [2].



Schema 3. Hypothese zur Umwandlung von A(1) in 2.



Schema 4. Überblick über die Verbindungen 2 und 3.

Die Bildung von einkernigen carbensubstituierten Eisencarbonylverbindungen aus Dieisenenneacarbonyl und Thioharnstoff war bereits beschrieben [8].

Die Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung und der Einbau des Schwefels als μ_3 -verbrückender Baustein in das Clustergerüst lassen sich durch den in Schema 3 skizzierten Reaktionsmechanismus plausibel machen: In einem ersten Reaktionsschritt wird der Thiocarbonylligand unter Öffnung einer Eisen-Eisen-Bindung an den Cluster addiert. Das nicht isolierbare Addukt (F in Schema 3) reagiert in einem zweiten Reaktionsschritt durch Koordination des Schwefels an zwei weitere Eisenzentren und Wanderung des CR_2 -Rests unter Verdrängung zweier Carbonylgruppen ab. Für einen solchen Reaktionstyp, bei dem ein an einen Cluster koordinierter organischer Ligand in Fragmente gespalten wird, sind zahlreiche Beispiele bekannt [5,9].

Die Ausbeuten an carbensubstituierten Clustern liegen bei dieser Reaktion nach chromatographischer Reinigung und Kristallisation zwischen 15 und 45%. Als Nebenprodukte werden die Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-S})$ (E in Schema 2) erhalten.

Strukturen der Verbindungen 2 und 3

Röntgenstrukturanalysen belegen den für 2 und 3 skizzierten Bau (Fig. 1, Tab. 1) [10*]. In der Elementarzelle von 2a liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor mit nahezu gleicher Struktur. Die Gerüststrukturen entsprechen denjenigen der Stammverbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-S})$ E [2,12], von denen sich 2 und 3 durch den Ersatz einer Carbonylgruppe durch einen Carbenliganden ableiten lassen. Betrachtet man Cluster als koordinierte metallorganische π -Systeme

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

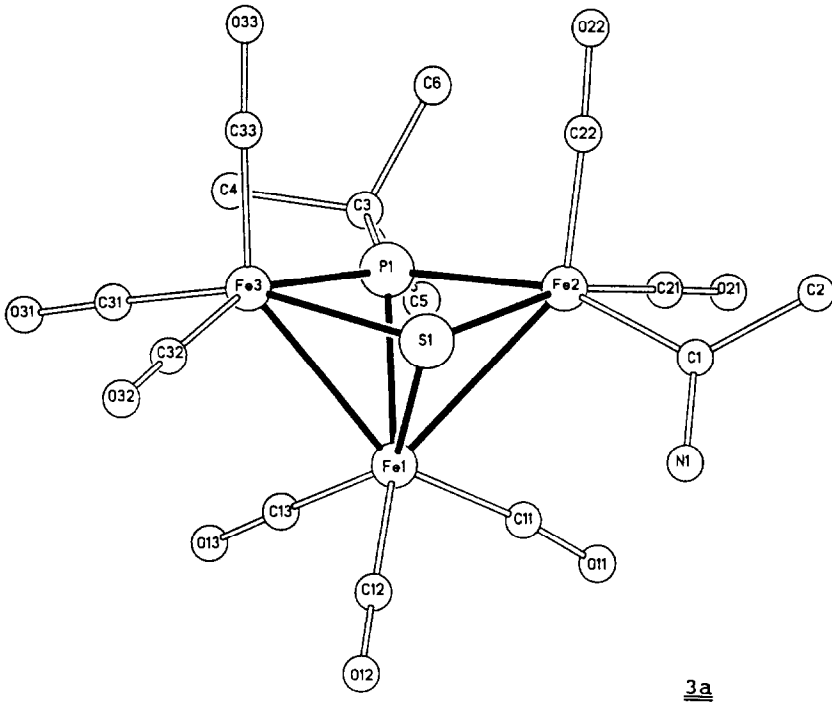
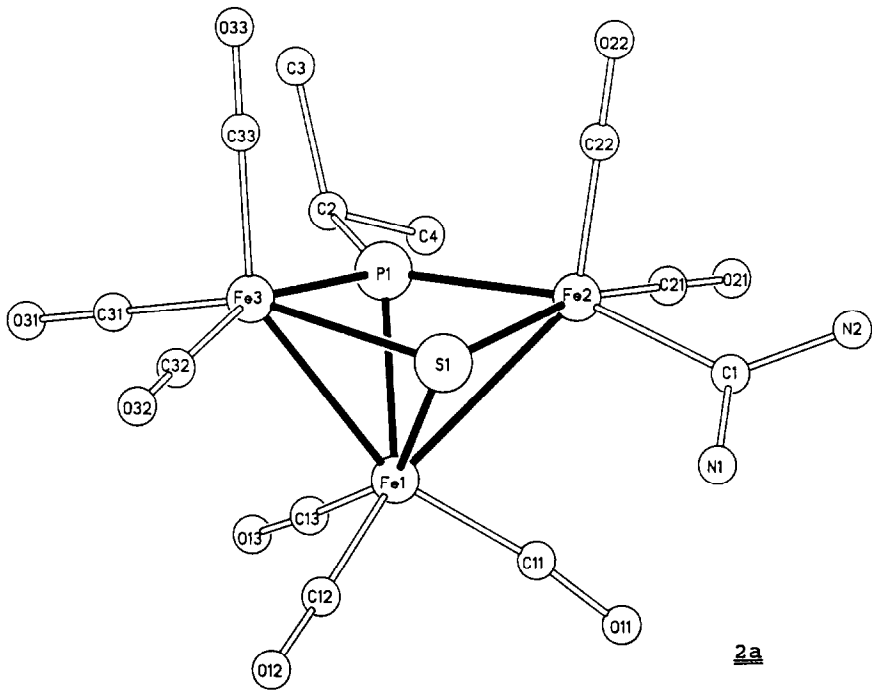


Fig. 1. Strukturen von **2a** und **3a** [10*].

Tabelle 1

Abstände (pm), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **2a** und **3a**^{a,b}

	2a		3a
Fe(1)–Fe(2)	267.9(2)	265.8(2)	269.0(1)
Fe(1)–Fe(3)	263.5(2)	263.4(2)	264.2(2)
Fe(1)–S	225.4(3)	226.0(3)	225.8(1)
Fe(1)–P	225.2(3)	224.7(3)	226.4(2)
Fe(2)–S	225.5(3)	225.0(3)	223.9(1)
Fe(2)–P	218.7(3)	218.9(3)	220.1(1)
Fe(2)–C(1)	203.7(10)	201.6(9)	197.1(4)
Fe(3)–S	225.7(3)	225.2(3)	224.7(2)
Fe(3)–P	220.6(3)	219.9(9)	221.8(1)
P(1)–C(3)			186.7(3)
C(1)–C(2)			151.3(5)
C(1)–N(1)	131.9(14)	134.2(12)	128.5(5)
C(1)–N(2)	135.4(14)	134.2(13)	
P(1)–C(2)	187.1(10)	186.9(10)	
Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	82.8(1)	83.0(1)	82.6(0)
Fe(2)–P–Fe(3)	106.2(1)	106.0(1)	105.5(0)
Fe(2)–S–Fe(3)	102.3(1)	102.3(1)	103.3(0)
S–Fe(1)–P	73.8(1)	73.8(1)	73.4(0)
S–Fe(2)–P	75.1(1)	75.2(1)	75.0(0)
S–Fe(3)–P	74.6(1)	74.9(1)	74.5(0)
Fe(1)–Fe(2)–C(1)	108.1(3)	106.4(3)	106.1(1)
S–Fe(2)–C(1)	90.7(3)	89.5(3)	90.1(1)
P–Fe(2)–C(1)	161.6(3)	160.0(3)	159.7(1)
Fe(2)–C(1)–N(1)	122.4(8)	123.3(7)	123.0(3)
Fe(2)–C(1)–C(2)			123.4(3)
Fe(2)–C(1)–N(2)	121.6(7)	120.5(7)	
C(2)–C(1)–N(1)			113.5(4)
N(1)–C(1)–N(2)	115.9(9)	116.2(8)	
S–Fe(2)–C(1)–N(1)	20.7	35.1	
S–Fe(2)–C(1)–N(2)	–155.7	–143.9	
S–Fe(2)–C(1)–N(1)			43.8
S–Fe(2)–C(1)–C(2)			–134.6

^a Abweichung der letzten jeweils angegebenen Dezimalen in Klammern. ^b Die für **2a** angegebene zweite Zahlenkolonne entspricht den Parametern für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül im Kristall von **2a**.

[1,13,14], lassen sich die carbonylsubstituierten Stammverbindungen **E** formal in ein viergliedriges cyclisches π -System $\text{RP}=\text{Fe}(\text{CO})_3=\text{S}=\text{Fe}(\text{CO})_3$ und ein η^4 -koordinierendes $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment zerlegen. In dieser Sichtweise lassen sich die charakteristischen Merkmale der Gerüststrukturen von **2** und **3** leicht verstehen: Die vier Zentren, die das π -System aufbauen, liegen annähernd in einer Ebene (mittlere Abweichung der ringständigen Atome von der idealen Ebene: **2a**: 9.5 pm, **3a**: 9.6 pm). Die Bindungslängen im Ring sind ausgeglichen (siehe Tab. 1). Darüber hinaus liegen die Bindungen zu den phosphorständigen Substituenten in guter Näherung in der Ringebene (Abweichung von C(2) in **2a** von der idealen Ebene: 14 pm; Abweichung von C(3) in **3a** von der idealen Ebene: 7 pm).

Die Lage der $\text{Fe}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindung (Fe(2)–C(1)) von **2a** relativ zum Clustergerüst stimmt mit derjenigen von **3a** überein. Die äquatoriale, zum Gerüst-Schwefelatom

cis-ständige Stellung des Carbensubstituenten kann als Resultat des in Schema 3 skizzierten Reaktionsmechanismus verstanden werden: Die in **2** und **3** gefundene räumliche Nähe von Schwefel und CR₂-Ligand weist darauf hin, daß in einem der Koordination des Liganden über den Schwefel an das Clustergerüst nachfolgenden least-motion-Prozeß der CR₂-Rest sich vom Schwefel löst und auf das direkt benachbarte Eisenatom wandert.

Die Carbenkohlenstoffatome sind in **2** und **3** streng eben koordiniert (mittlere Abweichung von der besten Ebene **2a**: 0.9 pm, **3a**: 0.4 pm). Die C_{Carben}-N-Bindun-

Tabelle 2

Spektroskopische Daten der Verbindungen **2** und **3**

	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P-NMR ^b	¹³ C-NMR ^b
2a	2059 m, 2013 vs,	1.34 (M,6H)	389.6	22.1 (D, ² J(PC) = 19.8 Hz)
	2001 vs, 1998 vs,	2.84 (M,1H)		38.3 (D, ¹ J(PC) = 23 Hz)
	1985 m, 1975 sh,	6.0 (br,1H)		213.9 (S)
	1949 vw	6.2 (br,1H)		
2b	2060 m, 2016 vs,	5.92 (br,1H)	337.9	128.5 (D, J(PC) = 9 Hz)
	2002 vs, 1999 sh,	6.18 (br,1H)		130.5 (S)
	1990 sh, 1952 w	7.3–7.7 (M,5H)		131.4 (D, J(PC) = 9.5 Hz)
				141.7 (D, J(PC) = 20 Hz)
2c	2060 m, 2016 vs,	2.81 (S,3H)	334.3	208.8 (br)
	1998 vs, 1990 s,	3.23 (S,3H)		213.6 (S)
	1978 w, 1952 w	5.84 (br,1H)		220.7 (D, ² J(PC) = 28 Hz)
		6.03 (br,1H)		29.1 (S)
		7.3–7.6 (M,5H)		35.5 (S)
				128.3 (D, J(PC) = 9.5 Hz)
2d	2059 m, 2016 vs,	3.1 (S,6H)	345.7	130.4 (S)
	2002 s, 1997 sh,	3.85 (S,1H)		131.5 (D, J(PC) = 7.9 Hz)
	1989 sh	5.7 (br,2H)		208.4 (br)
		6.9–7.6 (M,4H)		213.7 (S)
				31.2 (S)
				55.3 (S)
3a	2060 m, 2014 vs,	1.34 (D,9H)	421.6	113.9 (D, J(PC) = 11 Hz)
	2002 vs, 1999 s,	³ J(PH) = 15.9 Hz)		132.1 (D, J(PC) = 15 Hz)
	1989 m, 1982 w,	2.68 (S,3H)		133.1 (D, J(PC) = 12 Hz)
	1955 w	8.21 (br,1H)		161.8 (S)
		8.81 (br,1H)		208.3 (br)
				213.1 (S)
3b	2061 m, 2015 vs,	1.31 (M,4H)	393.3	217.3 (D, ² J(PC) = 17 Hz)
	2005 vs, 1999 m,	2.69 (S,3H)		30.9 (D, ² J(PC) = 4.8 Hz)
	1988 s, 1978 m,	2.83 (M,1H)		41.2 (S)
	1956 w	8.20 (br,1H)		44.2 (D, ¹ J(PC) = 31 Hz)
		8.80 (br,1H)		208.8 (br)
				213.6 (S)
		275.8 (D, ² J(PC) = 21 Hz)		
		22.2 (D, ² J(PC) = 20 Hz)		
		38.3 (D, ¹ J(PC) = 24 Hz)		
		41.5 (S)		
		208.3 (br)		
		213.6 (S)		
		275.4 (D, ² J(PC) = 21 Hz)		

^a Gelöst in Pentan/Dichloromethan 8:1. ^b In CDCl₃, 296 K.

gen sind bei den zweifach aminosubstituierten Verbindungen **2** länger als bei den einfach aminosubstituierten Komplexen **3** (**2a**: 131.9 und 135.4 pm, **3a**: 128.5 pm). Dieser Befund entspricht den Erwartungen: Der planaren Koordination an C(1) entspricht die π -Wechselwirkung zwischen Aminostickstoff und Carbenkohlenstoffatom; während jedoch bei **3a** nur ein Aminosubstituent vorhanden ist, konkurrieren bei **2a** die freien Elektronenpaare von zwei Aminogruppen um den Carbenkohlenstoff als Akzeptor. Die Tatsache, daß für die beiden symmetrisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **2a** als einziger wesentlicher Unterschied die unterschiedliche Rotationsstellung des Carbenliganden relativ zum Clustergerüst beobachtet wird (siehe Torsionswinkel Tab. 1), belegt die nahezu freie Drehbarkeit der Carbenliganden um die Fe-C_{Carben}-Bindungsachse, die man auch für das Verhalten der Moleküle **2a** in Lösung aus den NMR-Spektren folgern muß.

Spektroskopie von 2 und 3

Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der spektroskopischen Daten der neu synthetisierten Verbindungen.

Die IR-Spektren der Verbindungen **2** und **3** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsbereich ein charakteristisches Absorptionsmuster. Auffallend ist die im Vergleich zu den vollständig carbonylsubstituierten Stammverbindungen (**E** in Schema 2) längerwellige Verschiebung der Absorptionsbanden: Das Verhältnis der Donor/Akzeptorfähigkeit des Carbenliganden ist größer als dasjenige von CO. Die dem Clustergerüst verbleibende größere Ladungsdichte führt zu einer stärkeren Rückbindung auf die acht terminalen CO-Gruppen. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen für die diastereotopen Methylgruppen der phosphorständig isopropylsubstituierten Verbindungen **2a** und **3b** nicht auflösbare Multipletts bei 1.34 ppm (**2a**) bzw. 1.31 ppm (**3b**). Für die stickstoffständigen Protonen findet man stark verbreiterte Signale zwischen 5.7 und 6.2 ppm (**2**) bzw. zwischen 8.2 und 8.8 ppm (**3**). Die bei Verbindung **3** gefundene starke Entschirmung der NH-Protonen wie auch die durch Röntgenstrukturanalyse von **3a** belegte Länge des C_{Carben}-N-Bindungsabstands (128.5 pm) lassen sich im Bild einer C=N-Doppelbindung interpretieren, die zu einer positiven Formalladung am Stickstoff führt; die Lage der NH-Resonanzen bei tiefem Feld wird in diesem Bild verständlich gemacht.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **2a**, **2b** und **3a**, **3b** weisen bei Raumtemperatur für die NH-Protonen jeweils zwei Signale gleicher Intensität auf. Diese Signalaufspaltung ist die Folge einer Rotationsbarriere um die C_{Carben}-N-Achse, die von Doppelbindungsanteilen der C-N-Bindungen herrührt und die bei einkernigen aminosubstituierten Carbenkomplexen bereits eingehend untersucht wurde [15,16]. Bei Temperaturerhöhung findet man im ¹H-NMR-Spektrum von **2b** Verbreiterung und Koaleszenz der Signale der stickstoffständigen Protonen (Fig. 2). Die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation um die C_{Carben}-N-Bindungsachse konnte bei **2b** als $\Delta G^\ddagger = 67$ kJ/mol bestimmt werden (siehe Exp. Teil).

Bei den in Fig. 2 gezeigten Spektren von **2b** treten im NH-Bereich noch zwei kleine Signale auf, die bei steigender Temperatur ebenfalls koaleszieren. Diese Signale deuten darauf hin, daß in Lösung noch eine zweite isomere Form des Clusters vorliegt. In den Spektren von **2a**, **2c**, **2d** und **3a**, **3b** werden entsprechende Signale nicht gefunden.

Für die Methylgruppen der Bis(methylamino)carben-Liganden in **2c** und **2d** sind prinzipiell drei verschiedene Anordnungen denkbar (siehe Schema 5). Für vergleich-

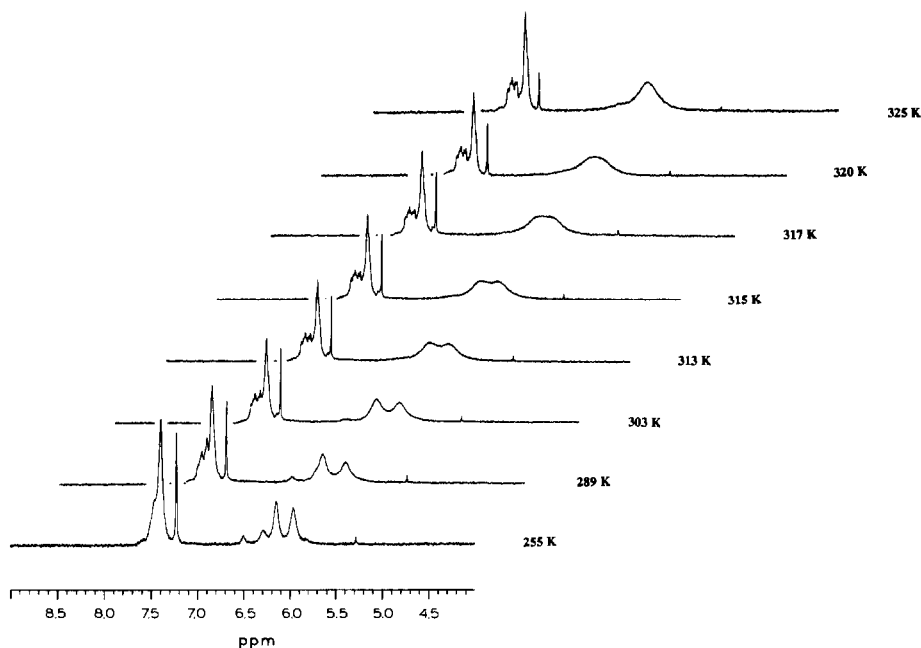
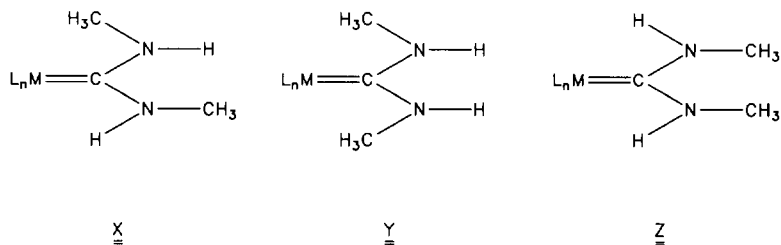


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **2b**.

bare einkernige Carbenkomplexe wurde nachgewiesen, daß der $\text{C}(\text{NHCH}_3)_2$ -Ligand ausschließlich in der in Schema 5 als X bezeichneten Konformation vorliegt [17].

Die NMR-Spektren belegen für **2c** ebenfalls die Konformation X: Für die Methylgruppen findet man—wie für X erwartet—im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei Singulets bei 2.81 und 3.23 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten zwei Signale bei 29.1 und 35.5 ppm auf. Die NH-Protonen führen zu zwei breiten Resonanzen bei 5.84 und 6.03 ppm. Erhöht man die Temperatur, koaleszieren sowohl die Signale der CH_3 -Gruppen als auch die der NH-Protonen. Die Barriere für die Rotation der NHCH_3 -Liganden um die Carbenkohlenstoff-Stickstoffachse ist mit $\Delta G^\ddagger = 71 \text{ kJ/mol}$ (Exp. Teil) größer als diejenige, die für die Rotation der NH_2 -Gruppen in **2b** gefunden wurde. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2d** zeigt bei Raumtemperatur für die stickstoffständigen Methylgruppen nur ein Signal bei 3.1 ppm, für die NH-Protonen ein sehr breites Signal bei ungefähr 5.7 ppm. Beim Abkühlen der Probe spalten die Signale in zwei Singulets für die Methylgruppen



Schema 5. Mögliche Konformationen von Bis(methylamino)carben-Liganden.

und zwei breite Resonanzen für die NH-Protonen auf. Die für **2c** diskutierte Rotation der Methylaminogruppen wird hier durch Temperaturniedrigung eingefroren. Dieser Befund kann wie folgt gedeutet werden: **2d** ist am Phosphor mit einer elektronenschiebenden *p*-Anisylgruppe substituiert. Das Carbenkohlenstoffatom kann hier seinen Elektronenmangel teilweise durch Rückbindung aus dem Clustergerüst decken; die π -Bindungen zu den Methylaminogruppen kommen deshalb nur weniger zum Tragen, die Rotationsbarriere für den oben diskutierten dynamischen Prozeß liegt mit $\Delta G^* = 58$ kJ/mol (Exp. Teil) niedriger als bei den vergleichbaren Verbindungen **2b** und **2c**.

Bei den Spektren der am Carbenkohlenstoff einfach NH_2 -substituierten Verbindungen **3** tritt auch bei Temperaturen oberhalb 110°C keine Koaleszenz der Signale der N-ständigen Protonen ein. Dies belegt für die Carbenkohlenstoff–Stickstoff-Bindung von **3a** und **3b** starke Doppelbindungsanteile, die sich auch in der durch Röntgenstrukturanalyse von **3a** belegten kurzen Bindungslänge von 128.5 pm widerspiegeln. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit Untersuchungen an einkernigen, am Carbenkohlenstoff einfach aminosubstituierten Carbenkomplexen, bei denen stabile *Z*- und *E*-Isomere isolierbar sind [18].

Für die Carbonylgruppen von **2** und **3** findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils ein scharfes Singulett zwischen 213 und 214 ppm und ein breites Signal bei ca. 208 ppm. Die scharfen Signale zwischen 213 und 214 ppm sind den Carbonylgruppen der jeweils apicalen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zuzuordnen, die, wie an vergleichbaren Verbindungen gezeigt wurde [13], ihre Positionen durch Rotation um die Eisen–Ring-Bindung schnell austauschen. Für die ringständigen Carbonylgruppen erwartet man maximal fünf Signale. Die im Bereich um 208 ppm gefundenen breiten Resonanzen legen die Vermutung nahe, daß die Messtemperatur von 296 K in der Nähe der Koaleszenztemperatur für ein dynamisches Verhalten der ringständigen CO-Gruppen liegt [13].

Die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome zeigen die für Komplexe mit terminalen Carbenliganden charakteristische Tieffeldverschiebung [15] der Signale. Die Carbenzentren in **3** sind stärker entschirmt (**3a**: 275.8 ppm, **3b**: 275.4 ppm) als bei den Verbindungen **2** (**2b**: 220.7 ppm, **2d**: 217.3 ppm).

Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den bei der dynamischen ^1H -NMR-Spektroskopie und bei den Röntgenstrukturanalysen gemachten Beobachtungen: Die zweifach aminosubstituierten Carbenkohlenstoffatome der Verbindungen **2** können ihr Elektronendefizit durch π -Wechselwirkung mit zwei Aminostickstoffatomen besser ausgleichen als diejenigen der einfach aminosubstituierten Verbindungen **3**. Die neu synthetisierten carbenfunktionalisierten Eisencarbonylcluster sind somit in ihren spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften eng verwandt mit den klassischen einkernigen "Fischer–Carben"-Komplexen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie eingesetzte Kieselgel (70–230 mesh) wurde fünf Tage bei 10^{-2} mbar bei Raumtemperatur entgast und anschließend mit Stickstoff beladen.

Die eingesetzten Thiocarbonylverbindungen sind im Handel erhältlich. Die Verbindungen **1** wurden nach Lit. [7] hergestellt. Die Bestrahlungen wurden in einer

Tabelle 3

Darstellung der Verbindungen 2 und 3

Verbindung	Reaktionsdauer (h)	Chromatographie Eluens ^a	Ausbeute mg (%)	Analyse gef. (ber.)	Schmelzpunkt (°C) ^b
2a	2	1:2	80(15)	C: 26.20 (26.60) H: 2.05 (2.82) N: 4.97 (5.17)	128
2b	3	1:3	240(41)	C: 31.24 (31.29) H: 1.70 (1.58) N: 4.94 (4.87)	148
2c	3	1:2	100(18)	C: 33.92 (33.81) H: 2.67(2.17) N: 4.53(4.64)	143
2d	1	1:2	120(19)	C: 34.27(34.11) H: 2.42(2.39) N: 4.46(4.42)	132
3a	2	2:1	250(45)	C: 30.57(30.31) H: 2.72(2.54) N: 2.75(2.52)	143
3b	2	2:1	175(32)	C: 29.04(28.87) H: 2.35(2.24) N: 2.74(2.59)	121

^a Pentan: CH₂Cl₂. ^b Unkorrigierte Werte.

wassergekühlten Duran-50-Glasapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150 der Fa. Hanau) durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G; CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200 °C. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ¹H: TMS intern; ³¹P: P(OMe)₃, δ = 139 ppm; ¹³C: CDCl₃, δ = 77 ppm). Temperatureinheit: Bruker B-VT 1000. Zur Temperaturkallibrierung wurden Standardproben mit 4% CH₃OH in CD₃OD (Tiefemperaturbereich) bzw. 80% Ethylenglykol in DMSO-*d*₆ (Hochtemperaturbereich) verwendet. Die Werte für Δ*G*^{*} wurden abgeschätzt nach Δ*G*^{*} = 19.13 *T*_c (9.97 + log(*T*_c/*d*)) [19].

CHN-Analysen: Analysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus.

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit; NMR: S = Singulett, D = Dublett, br = breit.

Darstellung der Verbindungen 2 und 3

Je 1 mmol RPF₃(CO)₁₀ 1 (R = ⁱPr: 522 mg; R = ^tBu: 536 mg; R = Ph: 556 mg; R = An: 586 mg) wird mit 5 mmol der Thiocarbonylverbindung (Thioharnstoff: 380 mg; *N,N'* = Dimethylthioharnstoff: 520 mg; Thioacetamid: 375 mg) in 200 ml CH₂Cl₂ ein bis drei Stunden bestrahlt (siehe Tab. 3). Dabei tritt ein Farbwechsel von braun nach tiefrot ein. Nach Beendigung der Reaktion werden 2 g silanisiertes Kieselgel zugegeben; anschließend wird das Lösungsmittel am Hochvakuum ent-

fernt. Das so beladene Trägermaterial wird auf eine Kieselgelsäule überführt (Säulendimension: 20 × 2 cm, n-Pentan); Chromatographie bei -20 °C (Pentan/CH₂Cl₂ 15:1) ergibt eine hellrote Zone, die die Verbindungen Fe₃(CO)₉(μ₃-RP)(μ₃-S) enthält. Mit steigender Polarität des Lösungsmittelgemischs (Pentan/CH₂Cl₂ 10:1-7:1) wird nicht umgesetzter Eduktcluster **1** in Form einer braunen Zone erhalten. Mit Pentan/CH₂Cl₂ 1:1-1:3 (siehe Tab. 3) werden schließlich die Verbindungen **2** bzw. **3** als tiefrote Zone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan/CH₂Cl₂ 5:1 bei -30 °C erhält man die Cluster **2** and **3** in Form dunkelroter, glänzender Kristalle (Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysendaten sind in Tab. 3 zusammengestellt).

Massenspektren (m/e (rel. Int. in %))

2a: Fe₃C₁₂H₁₁O₈N₂PS; M⁺: 542 (6); M⁺ - nCO (n = 1-8): 514 (52), 486 (45), 458 (46), 430 (40), 402 (100), 374 (50), 346 (53), 318 (58); Fe₃PS(C(NH₂)₂)H⁺: 276 (95); Fe₃(RP)S⁺: 274 (34); Fe₃PS⁺: 231 (85); Fe₃SH⁺: 201 (6).

2b: Fe₃C₁₅H₉O₈N₂PS; M⁺: 576 (4); M⁺ - nCO (n = 1-8): 548 (42), 520 (44), 492 (35), 464 (28), 436 (22), 408 (68), 380 (61), 352 (100); Fe₃(RP)S⁺: 308 (38); Fe₃PS⁺: 231 (48); Fe₂PSH⁺: 176 (30); PR⁺: 108 (7).

2c: Fe₃C₁₇H₁₃O₈N₂PS; M⁺: 604 (3); M⁺ - nCO (n = 1-8): 576 (37), 548 (45), 520 (26), 492 (20), 464 (14), 436 (61), 408 (49), 380 (100); Fe₃(RP)S⁺: 308 (42); Fe₃PS⁺: 231 (14); Fe₃S⁺: 200 (7); Fe₂S⁺: 144 (7); PR⁺: 108 (9).

2d: Fe₃C₁₈H₁₅O₈N₂PS; M⁺ - C(NHMe)₂: 562 (32); M⁺ - C(NHMe)₂ - nCO (n = 1-8): 534 (22), 506 (13), 478 (18), 450 (23), 422 (53), 394 (30), 366 (33), 338 (85); Fe₃(RP)H₂⁺: 308 (40); Fe₂(RP)S⁺: 282 (15); Fe₃PS⁺: 231 (16); Fe₃H⁺: 169 (38); SC(NHMe)₂: 104 (100).

3a: Fe₃C₁₄H₁₄O₈NPS; M⁺: 555 (8); M⁺ - nCO (n = 1-8): 527 (58), 499 (35), 471 (39), 443 (26), 415 (28), 387 (69), 359 (49), 331 (87); Fe₃PS(C(NH₂)(CH₃))H⁺: 275 (82); Fe₃PSH⁺: 232 (100); Fe₃S⁺: 200 (8); Fe₂PS⁺: 175 (14); Fe₂S⁺: 144 (6).

3b: Fe₃C₁₃H₁₂O₈NPS; M⁺: 541 (9); M⁺ - nCO (n = 1-8): 513 (75), 485 (46), 457 (44), 429 (30), 401 (43), 373 (94), 345 (45), 317 (78); Fe₃PS(C(NH₂)(CH₃))H⁺: 275 (85); Fe₃PSH⁺: 232 (100); Fe₃S⁺: 200 (7); Fe₂PS⁺: 175 (13); Fe₂S⁺: 144 (5).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler und Herrn S. Pitter danken wir für die Aufnahme der Massenspektren. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen. Frau M. Scholz sind wir für die Hilfe beim Anfertigen der Zeichnungen zum Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril, M. Wasiucionek, J. Organomet. Chem., 294 (1985) 91; G. Huttner, K. Knoll, Angew. Chem., 99 (1987) 765; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 26 (1987) 743.
- 2 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, W. Imhof, J. Organomet. Chem., 377 (1989) 25.
- 3 R.D. Adams, J.E. Babin, Hoon-Sik Kim, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 1414; R.D. Adams, J.E. Babin, Organometallics, 7 (1988) 963; R.D. Adams, J.E. Babin, Inorg. Chem., 25 (1986) 3418; R.D. Adams, Chem. Rev., 89 (1989) 1703.

- 4 E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 5 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 97.
- 6 G.D. Williams, R.P. Whittle, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3936.
- 7 H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 8 W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) 415.
- 9 E. Cabrera, J.C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 607; J.R. Fritch, K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 559; R.B. King, R.M. Murray, R.E. Davis, P.K. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 115; J.T. Park, J.R. Shapley, M.R. Churchill, C. Bueno, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6182; E.J. Wucherer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 353.
- 10 **2a**: $C_{12}H_{12}N_2Fe_3O_8PS$, monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/n$ (14), $a = 1022.9(3)$, $b = 1311.6(3)$, $c = 2998.1(7)$ pm, $\beta = 90.04(2)^\circ$, $V = 4023 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$, $T = 298$ K, 2θ -Bereich $2 < 2\theta < 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$, 4775 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), $R_1 = 5.77$, $R_2 = 5.12\%$. In einer asymmetrischen Einheit der Elementarzelle von **2a** liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **2a** vor. Die Beugungssymmetrie entspricht einer monoklinen Elementarzelle; die Auslöschungen belegen die Raumgruppe $P2_1/n$, in der die Struktur erfolgreich gelöst werden konnte. Auch die Lösung zeigt, daß die Transformation in eine höher symmetrische Raumgruppe (z.B. $Pnma$) nicht möglich ist.
- 3a**: $C_{14}H_{14}Fe_3O_8NPS$, monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/c$ (14), $a = 870.9(3)$, $b = 2189(1)$, $c = 1361.4(5)$ pm, $\beta = 127.73(2)^\circ$, $V = 2052 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2 < 2\theta < 50^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$, 3332 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), $R_1 = 2.73\%$, $R_2 = 2.71\%$.
- Die Messung erfolgte auf einem Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL PLUS Lit. [11]. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54747, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 SHELXTL PLUS, G. Sheldrick, Göttingen, 1988.
- 12 A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 337.
- 13 B. Eber, D. Buchholz, G. Huttner, W. Imhof, Th. Fässler, M. Fritz, J.C. Jochims, J.C. Daran, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) 49.
- 14 K. Knoll, Th. Fässler, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 309; M. Cowie, R.L. DeKock, T.R. Wagenmaker, D. Seyferth, R.S. Henderson, M.K. Gallagher, *Organometallics*, 8 (1989) 119.
- 15 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metall Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 16 C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 780.
- 17 K. Öfele, C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 529.
- 18 H. Rudler, A. Parlier, R. Yefsah, B. Denise, J.C. Daran, J. Vaissermann, C. Knobler, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 245.
- 19 Vgl.: H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1983.