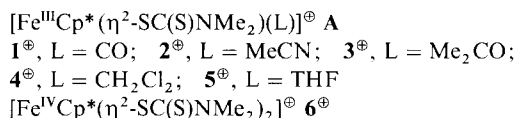


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Pentamethylcyclopentadienyl(dithiocarbamato)-eisenkomplexe mit 17 bis 19 Elektronen; die Bildung eines $\text{Cp}^*\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplexes

Von Marie-Hélène Desbois und Didier Astruc*

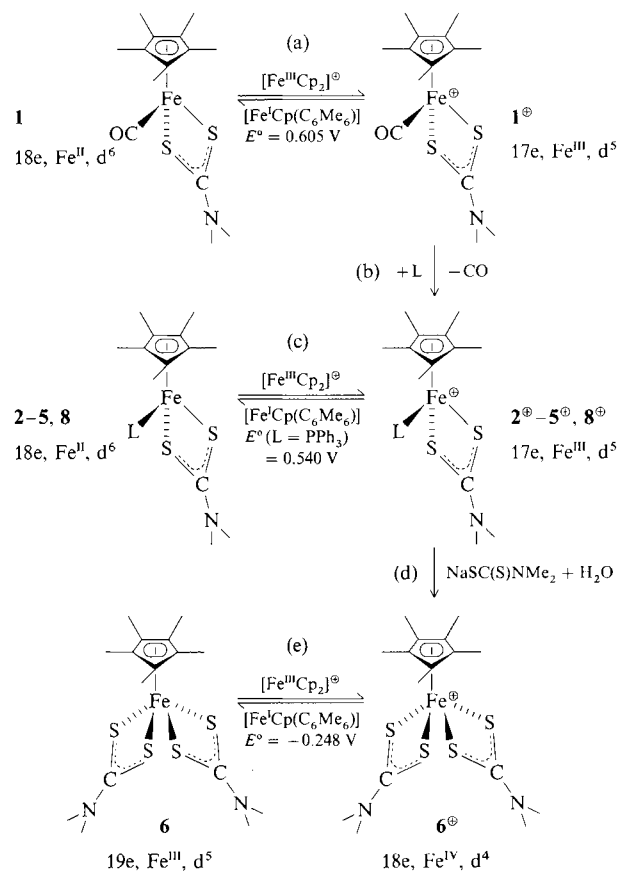
Die Chemie anorganischer und metallorganischer Radikale^[1] hat in jüngster Zeit großes Interesse gefunden, da diese Radikale bei elektronentransfer(ET)-katalysierten Reaktionen^[2] und Energieumwandlungen^[3] eine Rolle spielen. Wir möchten nun über eine Reihe von kinetisch labilen, thermisch aber stabilen 17-Elektronen-Komplexen des Typs **A** ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit PF_6^- als Gegenion, deren Oxidation zu **6**⁺ und mehrere neue Redoxpaare berichten.



Die Oxidation der roten Komplex-Vorstufen **1**^[4] oder $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}^*(\eta^1\text{-SC(S)NMe}_2)(\text{CO})_2] \text{7}^{\text{[4]}}$ durch ein Äquivalent $[\text{FeCp}_2]^\oplus$ in THF liefert grünes **1**⁺ und FeCp_2 jeweils in 85% Ausbeute [Gl. (a)]. Der neue 17e-Komplex **1**⁺ wurde elementaranalytisch sowie IR-, ESR- und Mößbauer-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1) und ist mit anderen 17e-Komplexen des Typs $[\text{FeCp}^*(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{CH}_3)_3]^\oplus$ ($\text{L}^1, \text{L}^2 = \text{CO}$, Phosphan)^[5] vergleichbar. Er kann in THF mit $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^{\text{[6]}}$ in 81% Ausbeute auch wieder zu **1** reduziert werden [Gl. (a) in Schema 1].

Die Reaktionen von **1**⁺ interessieren vor allem, weil diese Verbindung als Intermediat bei der ET-katalysierten Umwandlung von **7** in **1** angenommen wurde^[7]. **1**⁺ ist in THF unlöslich; in polaren Solventien wie MeCN, Me₂CO und CH₂Cl₂ erweist sich seine CO-Gruppe als sehr labil. Löst man **1**⁺ in einem dieser Solventien, schlägt die grüne Farbe schnell in die rote Farbe der Verbindung **2**⁺, **3**⁺ bzw. **4**⁺ um, und CO entweicht [Gl. (b)]. Die Reaktion **1**⁺ → **2**⁺ + CO kann bei 5°C elektronenspektroskopisch verfolgt werden (Abb. 1). Dabei werden zwei isosbestische Punkte ($\lambda = 488$ und 600 nm) beobachtet.

Die Komplexe **2**⁺–**4**⁺ können in Lösung auch anhand ihrer für 17e-Fe^{III}-„Klavierhocker“-Komplexe charakteristischen^[5] ESR-Spektren identifiziert werden (Tabelle 1). Ihre IR-Spektren belegen das Fehlen von CO-Gruppen. Bei der homogenen Reaktion von **4**⁺ mit einer Mischung aus CH₂Cl₂ und THF (3:1) entsteht langsam **5**⁺ (4 h, 20°C).



Schema 1. Das Gegenion ist immer PF_6^- . E° ist immer auf die Standard-Kalomelektrode (SCE) bezogen.

Die 17e-Spezies **2**⁺–**5**⁺ können mit $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]$ zu den Komplexen **2**–**5** reduziert und diese wiederum mit $[\text{FeCp}_2]^\oplus$ zu **2**⁺–**5**⁺ zurück oxidiert werden [Gl. (c)]. Alle Redoxreaktionen wurden bei 20°C in THF durchgeführt. Die Reaktion (b) folgt einer Kinetik pseudoerster Ordnung, und ihre Geschwindigkeit hängt von L ab ($t_{1/2}$: 57 min in

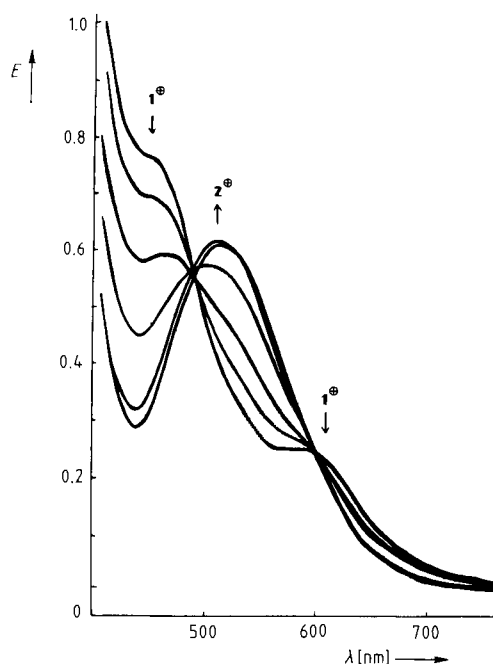
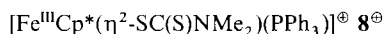


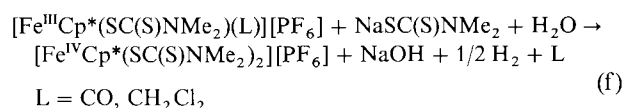
Abb. 1. Elektronenspektroskopische Verfolgung der Reaktion von **1**⁺ ($c = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) in CH₃CN zu **2**⁺ bei 5°C. E = Extinktion.

[*] Prof. D. Astruc, Dr. M.-H. Desbois
 Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
 U.A. C.N.R.S. N°35, Université de Bordeaux I
 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (Frankreich)

CH_2Cl_2 , 25 °C; 13.5 min in Me_2CO , 5 °C; 5 min in MeCN, 5 °C). Dies legt einen assoziativen Mechanismus nahe, bei dem die Bildung von 19e-Intermediaten oder -Übergangszuständen geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei der Reaktion der Verbindungen 2^\oplus – 4^\oplus in situ mit einem Äquivalent PPh_3 wird der bekannte inerte Komplex 8^\oplus ^[7] gebildet.



Bei der Umsetzung von 1^\oplus mit einem Äquivalent $\text{Na}^\oplus\text{SC(S)NMe}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 bei 20 °C geht das zunächst gebildete rote 4^\oplus innerhalb von 1.5 h in den grünen Komplex 6^\oplus über [Gl. (e)], der in 75% Ausbeute (0.2 mmol Ansatz) kristallisierte und ^1H -, ^{13}C -NMR-, IR- sowie Mößbauer-spektroskopisch als ein 18e- Fe^{IV} -Komplex identifiziert wurde; das in der Reaktion gebildete NaOH wurde mit 0.01 N HCl-Lösung titriert, seine Menge entsprach der nach Gleichung (f) zu erwartenden; H_2 wurde gaschromatographisch nachgewiesen. Bei dieser Reaktion wird also Wasser reduziert.



Wir vermuten, daß als Intermediat der Reaktion (f) die 19e-Spezies 6 auftritt und daß diese das Wasser reduziert. Das Cyclovoltammogramm von 6^\oplus zeigt ein quasi-reversibles Redoxsystem $6^\oplus/6$ mit $E^0 = -0.248\text{ V}$ vs SCE. Der Komplex 6^\oplus entsteht auch in geringerer Ausbeute (30–40%) durch Disproportionierung der 17e-Komplexe 1^\oplus – 5^\oplus und 8^\oplus bei 20 °C, wenn kein $\text{Na}^\oplus\text{SC(S)NMe}_2$, wohl aber Wasser vorhanden ist. Eine schnelle Reduktion von 6^\oplus zu 6 kann bei 20 °C in THF durch ein Äquivalent $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]$ erreicht werden. Der violett-türkisblaue 19e- Fe^{III} -Komplex 6 ist etherlöslich und zeigt ein für 19e-Fe-Spezies typisches^[8] ESR-Spektrum (bei 20 K als Feststoff: $g = 2.268, 2.126, 2.035$).

Über die 17e-Komplexe des Typs A sind somit mehrere Redoxpaare zugänglich geworden, von denen beide Partner isoliert und charakterisiert werden konnten. Ihre Reaktionen belegen die guten Elektronenreservoir-Eigenschaften

des SC(S)NMe_2 -Liganden sowie 19e-Spezies als Intermediate bei den Reaktionen der 17e-Spezies mit einer Reihe von Liganden.

Eingegangen am 14. Oktober 1988 [Z 3009]

CAS-Registry-Nummern:

1: 84541-24-2/ $1^\oplus\text{PF}_6^\ominus$: 119366-46-0/2: 119366-39-1/ $2^\oplus\text{PF}_6^\ominus$: 119366-47-1/3: 119366-40-4/ $3^\oplus\text{PF}_6^\ominus$: 119366-49-3/4: 119366-41-5/ $4^\oplus\text{PF}_6^\ominus$: 119366-51-7/5: 119366-42-6/ $5^\oplus\text{PF}_6^\ominus$: 119366-53-9/6: 119366-43-7/ $6^\oplus\text{PF}_6^\ominus$: 119366-55-1/7: 89875-07-0/8: 119366-44-8/ $8^\oplus\text{PF}_6^\ominus$: 118228-79-8/ $[\text{FeCp}_2]^\oplus\text{PF}_6^\ominus$: 11077-24-0/ $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]$: 70414-92-5/ NaSC(S)NMe_2 : 128-04-1/ $[\text{FeCp}^*(\text{CO})_3]$ -Dimer: 35344-11-7.

- [1] a) H. Bock *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613; b) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 187; c) T. L. Brown, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 331 (1980) 80; d) D. Astruc, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1189.
- [2] a) M. Chanon, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 214; b) J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 139; c) D. Astruc, *Angew. Chem.* 100 (1988) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 643.
- [3] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 423.
- [4] a) D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* 3 (1984) 1094; b) D. Catheline, E. Román, D. Astruc, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4508.
- [5] J. Morrow, J. Ruiz, M.-H. Desbois, J.-M. Manriquez, D. Astruc, *Organometallics* 6 (1987) 2605.
- [6] D. Astruc, J.-R. Hamon, M. Lacoste, M.-H. Desbois, A. Madonik, E. Roman in R. B. King, J. J. Eisch (Hrsg.): *Organometallic Synthesis, Vol. IV*, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 172.
- [7] a) C. Amatore, J.-N. Verpeaux, A. Madonik, M.-H. Desbois, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1988, 200; b) die elektrokatalysierte Umwandlung von 7 in 1 kann auch mit einem reduzierten Initiator (0.35 Äquivalente Naphthalinnatrium) erreicht werden. Die Ausbeute beträgt 66%; eine Nebenreaktion, die zum Kettenabbruch führt, ist $1^\oplus \rightarrow {}^\oplus\text{SC(S)NMe}_2 + [\text{FeCp}^*(\text{CO})_2]^\ominus \rightarrow \text{Dimer}$, 33%.
- [8] M. V. Rajasekharan, S. Giezyński, J. H. Ammeter, N. Ostwald, J.-R. Hamon, P. Michaud, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2400.

Neue Zwischenstufen der Cyclocotrimerisierung von Thioxophosphor(v)-Kationen mit Alkinen**

Von Ekkehard Lindner*, Volker Käss, Wolfgang Hiller, und Riad Fawzi

Die Cyclocotrimerisierung von Alkinen ist ein wichtiger und eingehend untersuchter Zugang zu Benzolderivaten^[1]. Durch die Einführung von Heteroatomen wie N, O, P oder S läßt sich die Produktpalette erheblich erweitern^[2]. Die Cyclocotrimerisierung von Alkinen an Übergangsmetallkomplexen verläuft über Bisalkin-Komplexe, die unter C-C-Verknüpfung in Metallacyclopentadiene übergehen^[3]. Letztere können mit einem weiteren in die Koordinationssphäre des Metalls eintretenden Alkin auf zwei Arten reagieren: entweder durch formale Insertion des Alkins in eine M–C-Bindung zu Metallacycloheptatrienen oder durch Cycloaddition zu Metallabicycloheptadienen^[4]. Alternativ ist auch eine direkte Diels-Alder-Cycloaddition ohne vorherige Koordination des Alkins an das Metall möglich. Sie tritt vor allem bei stark aktivierten Alkinen auf^[5].

Die Cyclocotrimerisierung von $\text{R}_2\text{P}=\text{S}$ -Kationen mit Alkinen läßt sich nur an 3d-Metallen durchführen, höhere Homologe zeigen diese Reaktion nicht^[6]. Bei der Verwendung von Mangan beobachtete man als Intermediate bislang nur Thiaphosphametallacyclopentadiene und -bicycloheptadie-

Tabelle 1. Physikalische Daten der Kationen 1^\oplus – 4^\oplus und 6^\oplus als PF_6^\ominus -Salze.

1^\oplus : Mößbauer-Daten (mm s^{-1} vs Fe; 298 K, 77 K): $IS = 0.518$, $QS = 0.686$. IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ 2030, 1985 (CO), 1550 (CN), 1015 (CS). ESR (feinste Probe, 10 K): $g_1 = 2.239$, $g_2 = 2.107$, $g_3 = 2.049$; orthorhombischer Übergang bei 200 K: $g_1 = 2.237$, $g_{2,3} = 2.071$. Elektronenspektrum (MeCN): $\lambda [\text{nm}]$ ($\epsilon [\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$) 584 (811), 452 (2451). Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{FeNOPS}_2\text{F}_6$: C 34.72, H 4.37, Fe 11.53, N 2.89; gef.: C 34.19, H 4.36, Fe 12.11, N 2.77
2^\oplus : IR (MeCN, 298 K) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1535$ (CN), 1035 (CS). ESR (CH_3CN , 20 K): $g_1 = 2.611$, $g_2 = 2.184$, $g_3 = 2.001$. Elektronenspektrum (MeCN, 5 °C): $\lambda [\text{nm}]$ ($\epsilon [\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$) = 514 (1823). Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{FeS}_2\text{N}_2\text{PF}_6$: C 36.23, H 4.86, N 5.63; gef.: C 36.48, H 4.63, N 5.08
3^\oplus : IR (Me_2CO , 298 K): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1510$ (CN), 1015 (CS). ESR (Me_2CO , 20 K): $g_1 = 2.453$, $g_2 = 2.035$, $g_3 = 1.995$
4^\oplus : IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1520$ (CN), 1015 (CS). ESR (CH_2Cl_2 , 20 K): $g_1 = 2.571$, $g_2 = 2.135$, $g_3 = 1.990$
6^\oplus : ^1H -NMR (CD_3CN , 20 °C, TMS): $\delta = 3.228$ (s, 12 H; NMe), 1.279 (s, 15 H; Me). ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 200.56$ (CN), 106.04 (C_5Me_5), 38.42 (NMe), 9.75 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). IR (KBr-Preßling, 298 K): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ 1540 (CN), 1005 (CS). Mößbauer-Daten (mm s^{-1} vs Fe, 298 K, 77 K): $IS = 0.460$, $QS = 0.220$. Cyclovoltammetrie (Dimethylformamid, 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{N}^\oplus\text{BF}_4^\ominus$, 298 K, $v = 400\text{ mV s}^{-1}$, Pt): $E^0 [\text{V}]$ vs SCE = -0.248 ($\Delta E_p = 135\text{ mV}$, $i_a/i_c = 0.89$, $\alpha = 0.67$, $D = 1.07 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$, $k_s = 4 \times 10^{-3}\text{ cm s}^{-1}$; $\Delta G^\circ = 5.88\text{ kcal mol}^{-1}$), -0.765 ($\Delta E_p = 210\text{ mV}$, $i_a/i_c = 0.88$, $\alpha = 0.60$, $D = 1.46 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$, $k_s = 2.3 \times 10^{-3}\text{ cm s}^{-1}$; $\Delta G^\circ = 5.62\text{ kcal mol}^{-1}$). Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{S}_4\text{N}_2\text{FePF}_6$: C 33.33, H 4.72, N 4.85; gef.: C 33.59, H 4.71, N 4.65

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. V. Käss, Dr. W. Hiller, Dr. R. Fawzi Institut für Anorganische Chemie der Universität Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 62. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. V. K. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium. – 61. Mitteilung: E. Lindner, K. E. Frick, M. Stängle, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* 122 (1989) 53.