

Übergangsmetall-Thioketen-Komplexe, II¹⁾**Synthese und Struktur von Carbonyl-Eisen-Komplexen stabiler Alkylthioketene***Detlev Wormsbächer, Frank Edelmann und Ulrich Behrens**Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 25. März 1980

Stabile Dialkylthioketene reagieren mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu Komplexen des Typs $(\text{Thioketen})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und $(\text{Thioketen})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. Die Verbindung Hexacarbonyl-bis[μ -1,1,3,3-tetramethyl-2-(thiocarbonyl-S,S,C)cyclohexan]diesen (**5**) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Der Thioketenligand ist über eine η^2 -CS-Gruppe koordiniert.

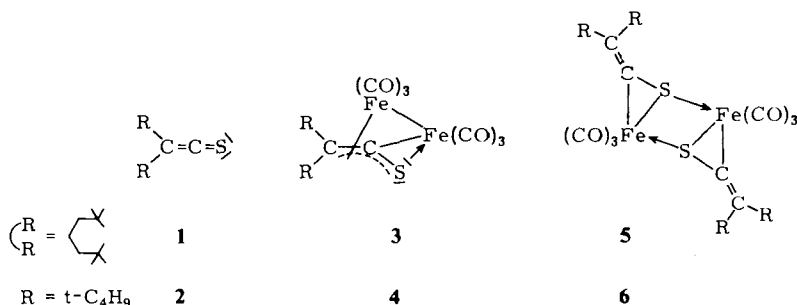
Transition Metal Thioketene Complexes, II¹⁾**Synthesis and Structure of Carbonyl Iron Complexes of Stable Alkylthioketenes**

Stable dialkylthioketenes react with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ to give complexes of the type $(\text{thioketene})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ and $(\text{thioketene})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. The compound hexacarbonyl-bis[μ -1,1,3,3-tetramethyl-2-(thiocarbonyl-S,S,C)cyclohexane]diiron (**5**) has been characterized by an X-ray structure analysis. The thioketene ligand is coordinated via a η^2 -CS-group.

Thioketene als dem CS_2 verwandte Heterokumulene sind bisher kaum auf ihre Komplexbildungsfähigkeit untersucht worden^{1,2)}, obwohl sie vielseitige Reaktionsmöglichkeiten erwarten lassen. Bei ausreichender sterischer Hinderung lassen sich Alkylthioketene darstellen und handhaben³⁾. Wir fanden nun, daß 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan (**1**) und Di-*tert*-butylthioketen (**2**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu Komplexen der Zusammensetzung $(\text{Thioketen})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und $(\text{Thioketen})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ reagieren.

Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Pentan entsteht neben der Verbindung **3**, die von uns bereits vor einigen Jahren kurz beschrieben worden ist¹⁾, eine weitere, rote Verbindung **5**, die sich aber unter diesen Bedingungen nicht isolieren läßt. Erst bei Verwendung von THF als Reaktionsmedium und überschüssigem Thioketen wird **5** zum Hauptprodukt und kann in reiner Form isoliert werden. Die Struktur von **5** wurde röntgenographisch bestimmt. Der Thioketenligand wird über die CS-Doppelbindung an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gebunden, wie es für einige CS_2 -Komplexe charakteristisch ist⁴⁾. Außerdem tritt durch die Koordination eines freien Elektronenpaares am Schwefel mit einem zweiten $(\text{Thioketen})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment eine Dimerisierung ein.



5 ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich und in Lösung thermolabil. Schon bei leicht erhöhter Temperatur tritt schnell Zersetzung zu 3 ein, wobei ein Molekül Thioketen abgespalten wird.

Bei der Reaktion von 2 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ kann eine Verbindung 6 auch bei Verwendung von THF als Lösungsmittel nicht rein isoliert werden, da zu schnell Zersetzung zu 4 eintritt. 4 bildet braunschwarze, kompakte Kristalle, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Eine Verbindung des gleichen Typs wurde von uns vor einiger Zeit bereits kurz beschrieben¹⁾. Er ist bei CS_2 -Komplexen nicht bekannt, tritt aber in Ketenimin-Eisencarbonyl-Komplexen auf⁵⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

Im Festkörper-IR-Spektrum (KBr) von 5 treten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich drei Banden (2050, 2000, 1990 cm^{-1}), im Lösungsspektrum (CH_2Cl_2) vier Banden (2059, 2024, 2010, 1993 cm^{-1}) auf. Die für die $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Gruppierung charakteristische Bande um 1750 cm^{-1} ist nicht mehr zu beobachten.

Das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , $T = 250 \text{ K}$) zeigt vier Singuletts bei $\delta = 1.81$ (3H), 1.69 (9H), 1.50 (3H) und 0.94 (3H) für die Methylgruppen. Die Resonanzen der drei Methylengruppen, die im freien Liganden als schmales Multiplett bei $\delta = 1.47$ erscheinen, fallen größtenteils unter das breite Singulett bei 1.69. Es besitzt damit eine sehr viel höhere Intensität als für eine einzelne Methylgruppe zu erwarten wäre. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum konnte wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung und ihrer Zersetzlichkeit in Lösung nicht erhalten werden.

In den IR-Spektren von 4 beobachtet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich im festen Zustand (KBr) und in Lösung (Hexan) vier Banden bei 2065, 2020, 1980, 1965 bzw. 2069, 2026, 1996 und 1988 cm^{-1} . Auch in diesem Fall tritt die $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$ -Bande im Komplex nicht mehr auf.

Das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) weist sowohl bei Raumtemperatur als auch bis -60°C lediglich zwei Singuletts bei $\delta = 1.47$ und 1.22 für die zwei nichtäquivalenten *tert*-Butylgruppen auf, deren Rotation somit bei diesen Temperaturen nicht behindert ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) liegt die Resonanz des Thiocarbonyl-Kohlenstoffatoms bei $\delta = 225.0$. Es erfährt eine deutliche Hochfeldverschiebung von 46.5 ppm im Vergleich zum freien Liganden⁶⁾, die durch die Abschirmung der beiden koordinierten

$\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen hervorgerufen wird. Das Signal des terminalen Thioketen-C-Atoms tritt bei $\delta = 116.3$ auf und ist um 16.1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Damit wird die für ein formal olefinisches C-Atom extreme Hochfeldlage⁶⁾ aufgehoben. Die Resonanz liegt nun in einem Bereich, in dem das Signal eines terminalen η^3 -Allyl-C-Atoms zu erwarten ist, das an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert⁷⁾ und zwei *tert*-Butylgruppen trägt⁸⁾. Die übrigen Signale liegen bei $\delta = 47.5$ und 45.5 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.6 (CH_3) und 211.0 (CO).

Röntgenstrukturanalyse von 5

Einkristalle der Verbindung konnten durch Abkühlen einer warm gesättigten Hexanlösung erhalten werden, wobei sich viel Substanz zu leichtlöslichem **3** und **1** zersetzt.

Kristalldaten: $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 779.1(5)$, $b = 882.4(6)$, $c = 1183.9(8)$ pm, $\alpha = 92.61(3)$, $\beta = 91.22(3)$, $\gamma = 113.97(2)^\circ$, $V = 814 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{rönt}} = 1.315$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 10.9$ cm⁻¹.

Ein Einkristall der Größe $(0.3 \times 0.2 \times 0.1)$ mm³ wurde auf einem Syntex P2₁-Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\Theta = 25^\circ$ vermessen (monochromatisierte Mo- $K\alpha$ -Strahlung). Insgesamt wurden 2345 symmetrieeunabhängige, signifikante Reflexe [$F > 3\sigma(F)$] erhalten. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst und anisotrop (Wasserstoffatome isotrop) bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.029$ verfeinert⁹⁾.

Tab. Strukturparameter von 5

	x/A	y/B	z/c	u ₁₁	u ₂₂	u ₃₃	u ₂₃	u ₁₃	u ₁₂
Fe	0.04152(5)	0.15630(4)	-0.09108(3)	0.0301(2)	0.0292(2)	0.0258(2)	0.0036(2)	0.0052(2)	0.0129(2)
S	0.15706(9)	0.11388(8)	0.08414(5)	0.0262(3)	0.0333(4)	0.0275(3)	0.0027(3)	0.0041(3)	0.0103(3)
O(1)	-0.0944(3)	0.1741(3)	-0.3199(2)	0.065(2)	0.068(2)	0.036(1)	0.013(1)	-0.002(1)	0.031(1)
O(2)	0.3911(4)	0.4496(3)	-0.1164(3)	0.050(2)	0.050(2)	0.089(2)	0.011(1)	0.016(1)	0.000(1)
O(3)	-0.1914(4)	0.3173(3)	0.0102(2)	0.070(2)	0.064(2)	0.058(2)	0.002(1)	0.012(1)	0.047(2)
C(1)	-0.0416(4)	0.1692(4)	-0.2304(3)	0.041(2)	0.035(2)	0.036(2)	0.006(1)	0.008(1)	0.017(1)
C(2)	0.2572(4)	0.3344(4)	-0.1065(3)	0.043(2)	0.043(2)	0.040(2)	0.005(1)	0.005(1)	0.018(2)
C(3)	-0.0963(4)	0.2594(4)	-0.0244(3)	0.047(2)	0.038(2)	0.033(2)	0.003(1)	0.002(1)	0.021(2)
C(4)	-0.0468(4)	0.0544(3)	0.1595(2)	0.028(1)	0.030(1)	0.024(1)	0.004(1)	0.003(1)	0.009(1)
C(5)	-0.1147(4)	0.1279(3)	0.2364(2)	0.035(2)	0.034(2)	0.023(1)	0.003(1)	0.002(1)	0.015(1)
C(6)	-0.3181(4)	0.0309(4)	0.2764(3)	0.035(2)	0.046(2)	0.037(2)	-0.001(1)	0.010(1)	0.016(2)
C(7)	-0.4034(5)	0.1488(5)	0.3251(3)	0.047(2)	0.074(3)	0.073(3)	-0.019(2)	0.013(2)	0.028(2)
C(8)	-0.2781(6)	0.2850(6)	0.4051(4)	0.069(3)	0.081(3)	0.091(3)	-0.030(3)	0.019(2)	0.037(2)
C(9)	-0.1078(5)	0.3925(4)	0.3418(3)	0.063(2)	0.046(2)	0.066(2)	-0.011(2)	0.003(2)	0.028(2)
C(10)	0.0089(4)	0.2992(4)	0.2979(2)	0.044(2)	0.037(2)	0.031(2)	-0.004(1)	0.002(1)	0.015(1)
C(11)	0.1117(5)	0.2629(5)	0.3989(3)	0.065(2)	0.062(2)	0.052(2)	-0.009(2)	-0.020(2)	0.022(2)
C(12)	0.1589(6)	0.4200(4)	0.2272(3)	0.072(3)	0.036(2)	0.058(2)	-0.012(2)	0.018(2)	0.004(2)
C(13)	-0.3219(5)	-0.0931(5)	0.3626(3)	0.055(2)	0.069(3)	0.059(2)	0.022(2)	0.024(2)	0.017(2)
C(14)	-0.4499(4)	-0.0640(4)	0.1753(3)	0.031(2)	0.059(2)	0.063(2)	-0.011(2)	0.003(2)	0.015(2)
H(1)	-0.412(5)	-0.149(4)	0.139(3)	0.065(11)					
H(2)	-0.565(5)	-0.120(5)	0.200(3)	0.080(11)					
H(3)	-0.456(5)	0.009(4)	0.124(3)	0.073(11)					
H(4)	-0.272(4)	-0.172(4)	0.333(3)	0.061(9)					
H(5)	-0.449(5)	-0.160(5)	0.387(3)	0.072(11)					
H(6)	-0.256(5)	-0.034(4)	0.429(3)	0.061(10)					
H(7)	0.192(5)	0.361(4)	0.439(3)	0.069(10)					
H(8)	0.180(6)	0.216(5)	0.371(4)	0.107(15)					
H(9)	0.019(6)	0.186(5)	0.448(3)	0.083(12)					
H(10)	0.102(5)	0.442(4)	0.153(3)	0.070(10)					
H(11)	0.256(4)	0.381(4)	0.212(3)	0.060(9)					
H(12)	0.208(4)	0.515(4)	0.270(3)	0.051(9)					
H(13)	-0.240(7)	0.221(6)	0.484(4)	0.125(16)					
H(14)	-0.337(6)	0.353(5)	0.431(4)	0.097(13)					
H(15)	-0.147(4)	0.431(4)	0.276(3)	0.051(9)					
H(16)	-0.023(5)	0.484(4)	0.393(3)	0.072(11)					
H(17)	-0.516(5)	0.080(4)	0.356(3)	0.077(10)					
H(18)	-0.435(4)	0.213(4)	0.259(3)	0.074(11)					

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp [-2\pi^2 (a^{*2} h^2 u_{11} + b^{*2} k^2 u_{22} + c^{*2} l^2 u_{33} + 2a^*b^*hk u_{12} + 2a^*c^*hl u_{13} + 2b^*c^*kl u_{23})]$$

Die isotropen Temperaturfaktoren (H-Atome) haben die Form:

$$T = \exp [-8\pi^2 u_{11} (\sin^2 \theta) / \lambda^2] \\ u_{ij} [\text{\AA}^2]$$

Strukturbeschreibung

Die Tab. enthält die Strukturparameter, die Abb. zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls. Das Molekül besteht aus zwei Thioketenliganden und einer $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppierung und weist strenge C_2 -Symmetrie auf. Das Fe_2S_2 -System ist eben. Eine Eisen-Eisen- bzw. Schwefel-Schwefel-Bindung liegt, anders als in stöchiometrisch

ähnlich zusammengesetzten Thioketonkomplexen¹⁰⁾, nicht vor (Abstand Fe–Fe 343.9(1) pm; S–S 307.1(2) pm). Das Schwefelatom bildet zum einen Eisenatom eine dative (234.9(1) pm), zum anderen Fe-Atom eine Einfachbindung aus (226.1(1) pm). Beide Eisenatome tragen jeweils drei CO-Gruppen; eine σ -Bindung zum Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom (201.0(3) pm) vervollständigt die Edelgaskonfiguration der Metallatome. Die beiden Thioketenliganden sind nach oben bzw. unten von der Fe₂S₂-Ebene abgelenkt (Winkel 97.4°).

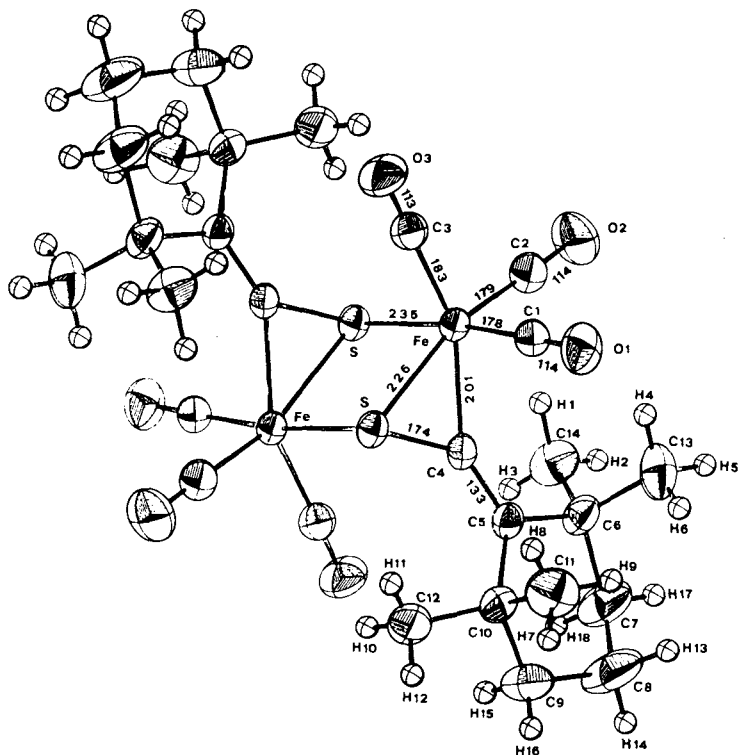
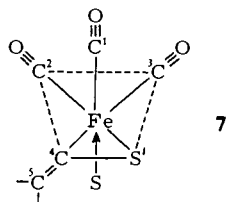


Abb. Molekülstruktur von 5

Die schematische Darstellung 7 zeigt die an ein Eisenatom gebundenen Atome. Das Eisenatom kann entweder als verzerrt oktaedrisch (C–S-Gruppe besetzt zwei Koordinationsstellen) oder als trigonal-bipyramidal koordiniert beschrieben werden. Die Atome C(2), C(3), Fe, S' und C(4) sind näherungsweise koplanar (Abweichungen 8.2, –7.3, –0.9, 12.4 bzw. –12.4 pm von der besten Ebene) angeordnet.

Die C=C-Doppelbindung ist mit 21.6° etwas von dieser Ebene abgewinkelt. Die Koordination am Eisen weist damit eine starke Ähnlichkeit zu den Fe(η^2 -CS₂)(CO)₂(PR₃)₂-Komplexen¹¹⁾ auf. Durch die Koordination der C=S-Doppelbindung wird diese um 17.1 pm auf 173.7(3) pm aufgeweitet (vgl. C=S-Abstand von 156.6(3) pm im 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan¹²⁾). Die freie C(4)–C(5)-



Doppelbindung ist ebenfalls signifikant länger (133.2(4) pm) als im unkoordinierten Thioketen (128.7(3) pm)¹²⁾. Ferner wird durch die Koordination das im freien Liganden lineare Thioketensystem stark abgewinkelt (135.6(2)°). Die gleichen Effekte beobachtet man in den η^2 -CS₂-Komplexen^{11,13)}. Hier wird die koordinierte C–S-Bindung um 12 pm auf 167–168 pm aufgeweitet (freies CS₂ 155.4 pm¹⁴⁾), die freie C=S-Doppelbindung um 5–6 pm auf 160–162 pm. Der Winkel S–C–S beträgt 141°. Anscheinend ist die Wechselwirkung der C=S-Bindung mit dem Metallatom in dem hier beschriebenen Thioketenkomplex noch größer als in den η^2 -CS₂-Komplexen, da sowohl eine größere Aufweitung der koordinierten C–S-Bindung als auch eine stärkere Abwinkelung am Thiocarbonyl-C-Atom gefunden wird.

Wir danken Herrn Dr. J. Kopf für die Datensammlung am Kristall, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung und der *BASF* für Pentacarbonyleisen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N₂) mit getrockneten (Na/K-Legierung) und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 325 der Firma Perkin-Elmer. – NMR-Spektren: Bruker WH-90.

Die Darstellung der Thioketene erfolgte nach Literaturvorschriften³⁾.

1. *Hexacarbonyl-μ-(S,1,2-η-di-tert-butylthioketen-S)dieisen* (4): Die Suspension von 6.4 g (17.6 mmol) Enneacarbonyldieisen und 1.0 g (5.9 mmol) Di-tert-butylthioketen (2) in 100 ml n-Hexan wird 1 h unter Rückfluß gekocht. Unumgesetztes Fe₂(CO)₉ wird über eine G3-Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. abgezogen. Das mitenstandene Fe(CO)₅ wird anschließend im Diffusionspumpenvak. entfernt. Beim Abkühlen auf –20 °C kristallisiert 4 in großen schwarzen Kristallen vom Schmp. 52 °C aus. Ausb. 2.1 g (78%).

C₁₆H₁₈Fe₂O₆S (450.1) Ber. C 42.70 H 4.03 S 7.12

Gef. C 42.80 H 4.09 S 7.21 Molmasse 450 (MS)

2. *Hexacarbonyl-bis[μ-1,1,3,3-tetramethyl-2-(thiocarbonyl-S,S,C)cyclohexan]dieisen* (5): Die Suspension von 3.7 g (20.2 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan (1) und 5.7 g (15.7 mmol) Enneacarbonyldieisen in 80 ml THF wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. abgezogen und der feste braunrote Rückstand mehrmals mit n-Pentan gewaschen, wobei 5 als rotes mikrokristallines Pulver vom Schmp. 110 °C (Zers.) zurückbleibt. Ausb. 2.1 g (40%).

C₂₈H₃₆Fe₂O₆S₂ (644.4) Ber. C 52.19 H 5.63 O 14.90 S 9.95

Gef. C 52.00 H 5.64 O 15.35 S 9.12

- ¹⁾ I. Mitteil.: U. Behrens und F. Edelmann, J. Organomet. Chem. **118**, C41 (1976).
- ²⁾ A. P. Ginsberg und W. E. Silverthorn, Chem. Commun. **1969**, 823; M. Green, R. B. L. Osborn und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1970**, 944.
- ³⁾ E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett und K. C. Brannock, J. Org. Chem. **33**, 2738 (1968); E. Schaumann und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3562 (1974).
- ⁴⁾ I. S. Butler und A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. **66**, 161 (1974).
- ⁵⁾ K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura und T. Wanatabe, J. Chem. Soc. D **1971**, 991.
- ⁶⁾ E. Schaumann und W. R. Klein, Tetrahedron Lett. **1977**, 3457.
- ⁷⁾ A. N. Nesmeyanov, L. A. Fedorov, N. P. Arakyan, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, A. V. Arshavskaya und I. I. Kritskaya, J. Organomet. Chem. **101**, 121 (1975).
- ⁸⁾ G. B. Savitsky und K. Namikava, J. Phys. Chem. **68**, 1956 (1964).
- ⁹⁾ G. Sheldrick, SHELX, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.
- ¹⁰⁾ H. Alper und A. S. K. Chan, Inorg. Chem. **13**, 232 (1974).
- ¹¹⁾ H. Le Bozec und P. Dixneuf, J. Organomet. Chem. **135**, C29 (1977).
- ¹²⁾ E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, Chem. Ber. **112**, 2698 (1979).
- ¹³⁾ H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. **160**, 291 (1978).
- ¹⁴⁾ A. H. Guenther, J. Chem. Phys. **31**, 1095 (1959).

[102/80]