

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]diisen (**5**) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Der Thioketenligand ist über eine η^2 -CS-Gruppe koordiniert.

Transition Metal Thioketene Complexes, II¹⁾

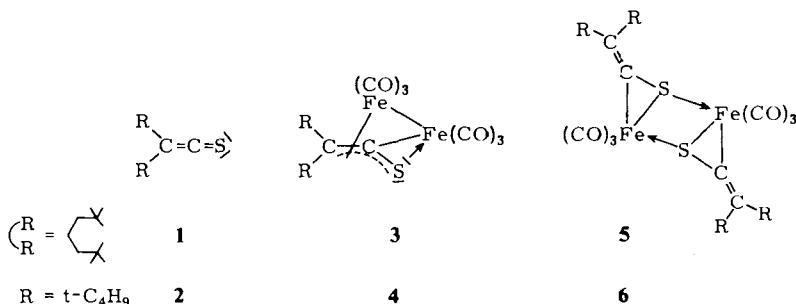
Synthesis and Structure of Carbonyl Iron Complexes of Stable Alkylthioketenes

Stable dialkylthioketenes react with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ to give complexes of the type $(\text{thioketen})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ and $(\text{thioketen})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , $T = 250 \text{ K}$) zeigt vier Singulets bei $\delta = 1.81$ (3 H), 1.69 (9 H), 1.50 (3 H) und 0.94 (3 H) 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 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung und ihrer Zersetlichkeit 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) weist sowohl bei Raumtemperatur als auch bis -60°C lediglich zwei Singulets bei $\delta = 1.47$ und 1.22 für die zwei nichtäquivalenten *tert*-Butylgruppen auf, deren Rotation somit bei diesen Temperaturen nicht behindert ist.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -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 [$C(\text{CH}_3)_3$], 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, $Z = 1$, $\rho_{\text{röst}} = 1.315 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 10.9 \text{ cm}^{-1}$.

Ein Einkristall der Größe (0.3 × 0.2 × 0.1) mm³ wurde auf einem Syntex P2₁-Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\Theta = 25^\circ$ vermessen (monochromatisierte Mo- K_α -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)	0.15636(4)	-0.09198(3)	0.03601(2)	0.0292(2)	0.0258(2)	0.0036(2)	0.0052(2)
S	0.15266(9)	0.11786(8)	0.08845(4)	0.0267(2)	0.0233(4)	0.0275(3)	0.0027(3)	0.0041(3)
O(1)	-0.15464(2)	0.1741(3)	-0.11995(2)	0.0668(2)	0.0668(2)	0.0364(2)	0.0116(1)	-0.0161(1)
O(2)	0.3911(2)	0.4496(3)	0.1166(2)	0.050(2)	0.050(2)	0.089(2)	0.011(1)	0.016(1)
O(3)	-0.1914(4)	0.31713(3)	0.0102(2)	0.070(2)	0.064(2)	0.058(2)	0.002(1)	0.012(1)
C(1)	-0.0416(4)	0.1692(4)	-0.2304(3)	0.044(2)	0.035(2)	0.036(2)	0.006(1)	0.008(1)
C(2)	0.2572(4)	0.1394(4)	-0.1065(3)	0.043(2)	0.043(2)	0.040(2)	0.005(1)	0.006(1)
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)
C(4)	-0.0468(4)	0.0544(4)	0.1595(2)	0.028(1)	0.030(1)	0.028(1)	0.004(1)	0.003(1)
C(5)	-0.1147(4)	0.1279(3)	0.2366(2)	0.035(2)	0.034(2)	0.023(1)	0.003(1)	0.002(1)
C(6)	-0.3181(4)	0.0309(4)	0.2764(3)	0.035(2)	0.016(2)	0.037(2)	-0.001(1)	0.010(1)
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)
C(8)	-0.2716(6)	0.2850(5)	0.4045(3)	0.069(3)	0.081(3)	0.091(3)	0.030(3)	0.019(2)
C(9)	0.1770(6)	0.2508(5)	0.4186(3)	0.061(3)	0.066(3)	0.066(3)	-0.011(2)	0.003(2)
C(10)	0.0089(2)	0.2992(4)	0.2979(2)	0.044(2)	0.037(2)	0.037(2)	0.001(1)	0.001(1)
C(11)	0.1117(5)	0.2629(5)	0.3989(3)	0.066(2)	0.062(2)	0.032(2)	-0.009(3)	-0.020(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)
C(13)	-0.3219(5)	-0.0931(5)	0.3626(3)	0.055(2)	0.069(3)	0.059(2)	0.022(2)	0.004(2)
C(14)	-0.14499(4)	-0.0640(4)	0.1753(3)	0.031(2)	0.059(2)	0.063(2)	-0.011(2)	0.003(2)
H(1)	-0.412(2)	-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)	-0.149(5)	-0.160(5)	0.387(3)	0.072(11)				
H(6)	-0.256(5)	-0.034(4)	0.429(4)	0.061(10)				
H(7)	0.192(3)	0.361(5)	0.439(3)	0.069(10)				
H(8)	0.167(4)	0.361(4)	0.448(3)	0.069(12)				
H(9)	0.191(6)	0.186(4)	0.448(3)	0.085(12)				
H(10)	0.102(5)	0.442(5)	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)	0.315(4)	0.270(3)	0.055(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)	-0.519(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:

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

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_3 -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 Fe_2S_2 -Ebene abgeknickt (Winkel 97.4°).

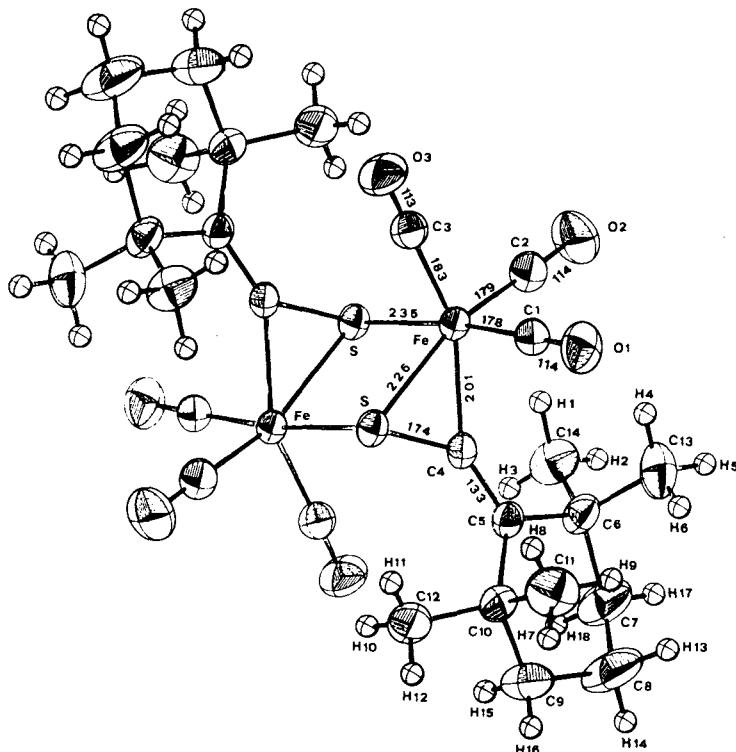
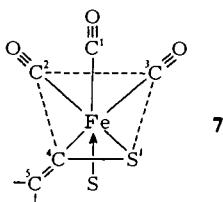


Abb. Molekülstruktur von 5

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 $\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ -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 $\eta^2\text{-CS}_2$ -Komplexen^{11,13)}. Hier wird die koordinierte C – S-Bindung um 12 pm auf 167 – 168 pm aufgeweitet (freies CS_2 155.4 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 $\eta^2\text{-CS}_2$ -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 (N_2) mit getrockneten (Na/K-Legierung) und N_2 -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 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird über eine G3-Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölumpenvak. abgezogen. Das mitentstandene $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 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%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}$ (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 Ölumpenvak. 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%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (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*, SHELLX, 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]