Metallorganische Lewis-Säuren, XLI [1]
μ_2-CS_2- und μ_3-CS_2-verbrückte Eisen-Rhenium-Carbonyle

Organometallic Lewis Acids, XLI [1]

μ_2-CS_2- and μ_3-CS_2-Bridged Iron Rhenium Carbonyls

Peter M. Fritz[a], Martin Steimann und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Dr. G. Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 1567–1571 (1989); eingegangen am 15. Juni 1989

Organometallic Lewis Acids, Carbon Disulfide Bridged Complexes, Carbonyl Iron and Rhenium Complexes

Addition of $[Re(CO)_5]^+$ (as $(OC)_5ReFBF_3$) to compounds of the type $Cp(OC)_2Fe-C(S)SR$ (R = CH_3, $Fe(CO)_2Cp$) gives the products $[Cp(OC)_2Fe-C(SCH_3)S-Re(CO)_5]^+BF_4^-$ (**1**) and $\{Cp(OC)_2Fe-C[SFe(CO)_2Cp]-S-Re(CO)_5\}^+BF_4^-$ (**2**), respectively. Complex **2** has been characterized by an X-ray structure analysis. From $(OC)_5ReFBF_3$ and $(Ph_3P)_2(OC)_2Fe(\eta^2-CS_2)$, the complex $[(Ph_3P)_2(OC)_2Fe[\mu_2-\eta^2(C,S):\eta^1(S')]Re(CO)_5]^+BF_4^-$ (**3**) has been obtained.

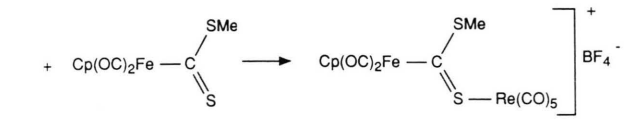
Einleitung

Carbonylmetall-Komplexe mit schwach koordinierten Anionen haben sich als nützliche Synthesebausteine insbesondere zum gezielten Aufbau Ligand-verbrückter mehrkerniger Verbindungen erwiesen [2].

Schwefelkohlenstoff kann in vielfältiger Weise als Brücke zwischen Metallatomen auftreten [3]. Die ersten Metallkomplexe mit einer CS_2-Brücke zwischen drei Metallatomen wurden von Fehlhammer [4] sowie Busetto [5] und Mitarbeitern beschrieben. Auch „Kohlendioxid"-Komplexe mit μ_3-CO_2-Brücke sind bekannt [6]. Im folgenden berichten wir über Umsetzungen des starken Elektrophils $(OC)_5ReFBF_3$ [2] mit CS_2-Metallkomplexen.

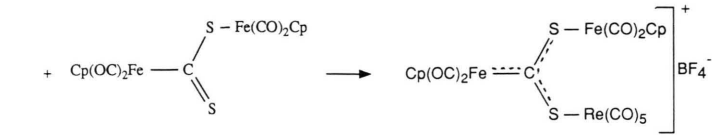
Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen von $(OC)_5ReFBF_3$ mit $Cp(OC)_2FeCS_2Me$ [7] sowie mit $Cp(OC)_2Fe-C(S)S-Fe(CO)_2Cp$ [7] liefern die Komplexe **1** und **2**:



1

$(OC)_5ReFBF_3$



2

Busetto und Fehlhammer bauten **1** durch S-Methylierung von $Cp(OC)_2Fe(\mu_2-CS_2)Re(CO)_5$ auf [8, 9]. Von den gleichen Autoren wurden die zu **1** und **2** isoelektronischen Neutral-Komplexe $Cp(OC)_2Fe-C(SMe)S-W(CO)_5$ [9] und

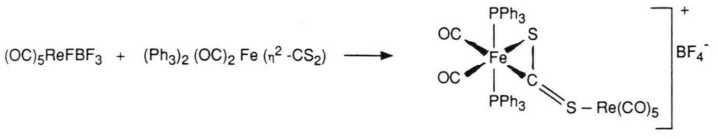
* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck.

[a] Neue Adresse: Linde AG, Werksgruppe TVT, Abteilung Chemie, D-8023 Höllriegelskreuth.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/1200–1567/$ 01.00/0

$Cp(OC)_2Fe-C[SW(CO)_5]S-Fe(CO)_2Cp$ [4, 5] synthetisiert.

$[(OC)_5Re]^+$ wird an den η^2-CS_2-Liganden in $(Ph_3P)_2(OC)_2Fe(\eta^2\text{-}CS_2)$ [10] unter Erhalt der Koordination am Fe-Atom und Bildung von **3** addiert:



3

Zweikernige Komplexe mit dieser η^2-(CS):η^1(S')-Brücke sind z. B. von Platin(II) beschrieben worden [11].

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **2** findet man zwei scharfe, intensitätsgleiche Signale (5,6, 5,4 ppm, CD_2Cl_2) entsprechend der nur wenig verschiedenen chemischen Umgebung der beiden η^5-C_5H_5-Liganden. Erwartungsgemäß sind gegenüber dem Neutral-Komplex $Cp(OC)_2Fe-C[SW(CO)_5]S-Fe(CO)_2Cp$ (**A**) [4, 5] im Kation von **2** die ^{1}H-NMR-Cp-Signale zu kleinerem Feld sowie die IR-CO-Bande nach größeren Wellenzahlen verschoben. In **3** sind die beiden *cis*-ständigen CO-Liganden nicht äquivalent. Im ^{13}C-NMR-Spektrum werden zwei CO-Signale (vgl. experimentellen Teil), jedoch nur ein ^{31}P-Signal beobachtet.

Die Molekülstruktur von **2** (Abb. 1) zeigt einen Windrad-ähnlichen Aufbau. Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle ist in Abb. 2 wiedergegeben.

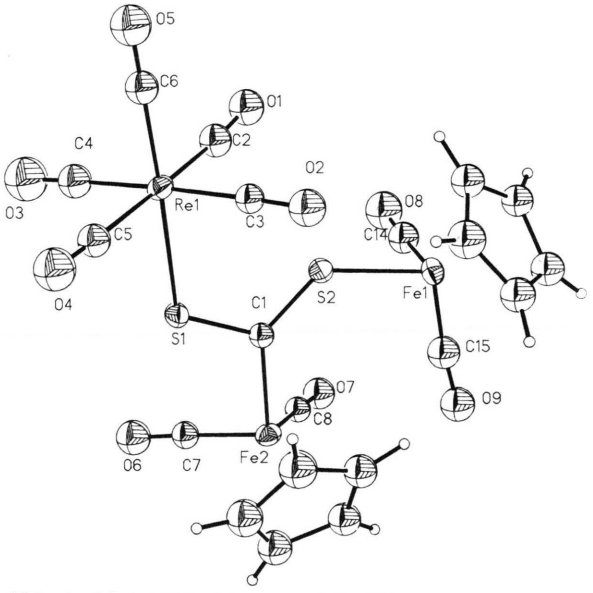


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** in Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

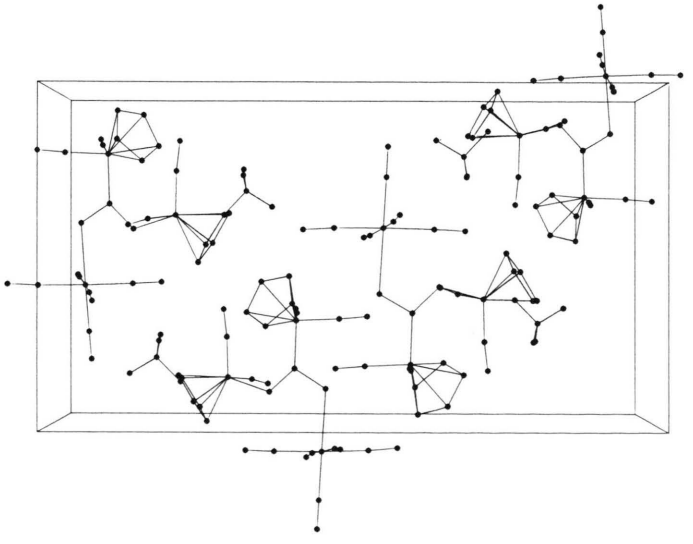
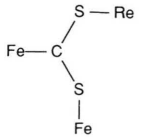
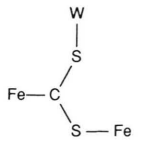


Abb. 2. Elementarzelle von **2**.

Im Gegensatz zu $Cp(OC)_2Fe-C[SW(CO)_5]S-Fe(CO)_2Cp$ (**A**) [5] liegen in **2** die drei Metallatome nahezu koplanar zur CS_2-Ebene (maximale Abweichung 5 pm). Interessanterweise gehen sich die drei Metallfragmente durch entgegengesetzte Orientierung um die CS_2-Gruppe aus dem Weg:



2



A

In **A** sind die beiden Fe-Atome *trans-*, in **2** *cis-* zur C–S-Bindung angeordnet; in **A** stehen die Fe- und W-Atome *cis-*, in **2** die Fe- und Re-Atome *trans* zur C–S-Bindung. Die Winkelsumme am zentralen C-Atom in **2** beträgt 360°; d.h. die Atome der Ferradithiocarboxylat-Einheit liegen in einer Ebene. Die Abstände in **A** [5] und **2** sind weitgehend ähnlich.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff in Schlenkrohren und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

$[Cp(CO)_2Fe-C(SMe)S-Re(CO)_5]^+BF_4^-$ (**1**)

294 mg (0,72 mmol) $(CO)_5ReFBF_3$ [12] werden in 10 ml Methylenchlorid vorgelegt und bei R.T. portionsweise mit $Cp(OC)_2Fe-C(SMe)S$ [7, 13] versetzt. Sehr langsam kommt die Reaktion in Gang und innerhalb 30 min entsteht zunächst eine klare, gelbe Lösung, aus der dann rasch ein gelbes Pulver ausfällt. Nach 3 h wird die Mutterlauge abdekantiert und der Niederschlag dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen. Das hellgelbe Produkt wird am Hochvak. getrocknet. **1** ist wenig löslich in THF und Methylenchlorid, unter allmählicher Zersetzung löslich in Aceton. Ausb. 90%.

^{1}H-NMR ([D$_6$]Aceton): δ = 5,5 (5H, C_5H_5), 3,5 (3H, CH_3). – IR (Nujol): νCO = 2156m, 2089vs, 2072vs, 2061vs, 2037vs, 2016vs, 1991vs.

$C_{14}H_8BF_4FeO_7ReS_2$ (681,2)

Ber.	C 24,69	H 1,37	S 9,41,
Gef.	C 24,53	H 1,18	S 9,69.

$\{Cp(CO)_2Fe-C[S-Fe(CO)_2Cp]S-Re(CO)_5\}^+BF_4^-$ (**2**)

Zu einer Suspension von 456 mg (1,1 mmol) $(CO)_5ReFBF_3$ [12] gibt man 450 mg (1,1 mmol) $Cp(OC)_2Fe-C(S)S-Fe(CO)_2Cp$ [7], wobei sofort eine orangefarbene, klare Lösung entsteht. Nach 5 min werden 30 ml Ether zugesetzt: das Produkt fällt als orangefarbenes Pulver aus. Sollte ein Harz vorliegen, dann erreicht man Kristallisation durch Kühlung auf −78 °C. Das Produkt wird mehrmals mit Ether gewaschen, bis die Mutterlauge farblos ist, und anschließend kurz am Hochvak. getrocknet. Das

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) von **2**.

Atom	*x*	*y*	*z*	U
Re(1)	390(1)	4153(1)	5497(1)	55(1)*
C(2)	−1823(24)	3949(15)	5671(9)	91(6)
O(1)	−3134(19)	3727(11)	5784(7)	111(5)
C(3)	966(18)	4199(11)	6279(7)	63(4)
O(2)	1359(17)	4249(10)	6752(6)	95(4)
C(4)	−136(23)	4148(15)	4720(10)	92(5)
O(3)	−574(26)	4192(15)	4230(10)	162(7)
C(5)	2556(23)	4384(13)	5277(8)	77(5)
O(4)	3887(22)	4451(12)	5181(8)	124(5)
C(6)	811(21)	2727(13)	5542(8)	81(5)
O(5)	1044(20)	1876(12)	5566(7)	120(5)
Fe(1)	−3283(3)	6227(2)	7151(1)	56(1)*
C(14)	−4945(25)	6096(15)	6763(10)	93(6)
O(8)	−6059(25)	5913(14)	6495(8)	141(6)
C(15)	−3369(27)	7502(15)	7170(10)	98(6)
O(9)	−3515(20)	8369(11)	7229(7)	110(5)
C(16)	−1968(15)	6252(10)	7919(7)	97(6)
C(17)	−3589	6271	8035	96(6)
C(18)	−4274	5410	7787	86(5)
C(19)	−3076	4858	7517	92(6)
C(20)	−1651	5378	7599	115(7)
Fe(2)	−741(3)	8079(1)	5933(1)	55(1)*
C(7)	−762(20)	8130(11)	5209(7)	69(4)
O(6)	−791(19)	8201(11)	4741(7)	111(5)
C(8)	−2715(20)	8270(11)	5942(7)	62(4)
O(7)	−4006(18)	8382(10)	5976(6)	98(4)
C(9)	−419(16)	9270(9)	6519(6)	92(5)
C(10)	69	8345	6755	92(6)
C(11)	1283	7950	6419	114(8)
C(12)	1544	8631	5974	112(7)
C(13)	492	9447	6036	104(6)
S(1)	126(4)	6029(2)	5434(2)	59(1)*
S(2)	−1767(5)	5839(3)	6405(2)	62(1)*
C(1)	−920(17)	6600(10)	5964(6)	54(3)
B(1)	7196(30)	7953(17)	1803(11)	87(6)
F(1)	8456(22)	7425(13)	1885(8)	163(6)
F(2)	7295(28)	8431(15)	1360(10)	192(8)
F(3)	6981(27)	8688(15)	2187(9)	190(8)
F(4)	5964(21)	7315(12)	1822(7)	150(5)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von **2**.

Re(1)–C(2)	196,5(20)	Re(1)–C(3)	194,6(17)	Re(1)–C(4)	192,4(24)
Re(1)–C(5)	195,9(20)	Re(1)–C(6)	193,3(17)	Re(1)–S(1)	251,1(3)
C(2)–O(1)	119,6(26)	C(3)–O(2)	119,0(23)	C(4)–O(3)	123,8(34)
C(5)–O(4)	117,0(27)	C(6)–O(5)	115,1(23)	Fe(1)–C(14)	171,6(22)
Fe(1)–C(15)	169,7(20)	Fe(1)–S(2)	227,8(5)	C(14)–O(8)	117,8(30)
C(15)–O(9)	116,8(25)	Fe(2)–C(7)	174,4(18)	Fe(2)–C(8)	171,5(17)
Fe(2)–C(1)	197,5(13)	C(7)–O(6)	112,9(25)	C(8)–O(7)	112,2(23)
S(1)–C(1)	173,5(15)	S(2)–C(1)	163,5(15)	B(1)–F(1)	130,5(31)
B(1)–F(2)	124,4(35)	B(1)–F(3)	135,8(33)	B(1)–F(4)	135,6(30)
C(2)–Re(1)–C(3)		92,6(8)	C(2)–Re(1)–C(4)		88,8(9)
C(3)–Re(1)–C(4)		178,0(7)	C(2)–Re(1)–C(5)		176,4(9)
C(3)–Re(1)–C(5)		90,8(7)	C(4)–Re(1)–C(5)		87,8(8)
C(2)–Re(1)–C(6)		92,0(8)	C(3)–Re(1)–C(6)		86,0(8)
C(4)–Re(1)–C(6)		95,4(8)	C(5)–Re(1)–C(6)		89,5(7)
C(2)–Re(1)–S(1)		93,6(6)	C(3)–Re(1)–S(1)		92,8(5)
C(4)–Re(1)–S(1)		85,6(6)	C(5)–Re(1)–S(1)		85,0(5)
C(6)–Re(1)–S(1)		174,4(6)	Re(1)–C(2)–O(1)		173,5(17)
Re(1)–C(3)–O(2)		177,8(15)	Re(1)–C(4)–O(3)		174,9(18)
Re(1)–C(5)–O(4)		173,6(17)	Re(1)–C(6)–O(5)		179,2(13)
C(14)–Fe(1)–C(15)		94,6(10)	Fe(1)–C(14)–O(8)		173,9(19)
C(7)–Fe(2)–C(8)		89,8(8)	C(7)–Fe(2)–C(1)		94,3(7)
C(8)–Fe(2)–C(1)		94,0(7)	Fe(2)–C(7)–O(6)		177,3(14)
Fe(2)–C(8)–O(7)		176,4(16)	Re(1)–S(1)–C(1)		115,9(5)
Fe(1)–S(2)–C(1)		128,7(5)	Re(2)–C(1)–S(1)		111,5(8)
Fe(2)–C(1)–S(2)		132,5(9)	S(1)–C(1)–S(2)		115,9(8)
F(1)–B(1)–F(2)		110,4(24)	F(1)–B(1)–F(3)		113,4(23)
F(2)–B(1)–F(3)		102,9(21)	F(1)–B(1)–F(4)		107,8(19)
F(2)–B(1)–F(4)		113,7(23)	F(3)–B(1)–F(4)		108,7(22)

Rohprodukt wird dann in 8 ml Methylenchlorid gelöst, filtriert und vorsichtig mit 20 ml Ether überschichtet. Nach 12 h dekantiert man die Mutterlauge ab, wäscht die roten Kristalle mit Ether und trocknet am Hochvak. **2** ist luftstabil. Ausb. 80%.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 5,6 (s, C_5H_5), 5,4 (s, C_5H_5). – IR (CH_2Cl_2): νCO = 2152w, 2143s, 2052vs, 2040vs, 2006vs.

$C_{20}H_{10}BF_4Fe_2O_9ReS_2$ (843,1)
Ber. C 28,49 H 1,20 S 7,61,
Gef. C 28,54 H 1,42 S 8,53.

$[(CO)_2(Ph_3P)_2Fe(\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-}CS_2)Re(CO)_5]^+BF_4^-$ (**3**)

Eine Suspension von 262 mg (0,64 mmol) $(CO)_5ReFBF_3$ [12] in 10 ml Methylenchlorid wird bei R.T. mit 400 mg (0,56 mmol) $(CO)_2(Ph_3P)_2Fe(CS_2)$ [10] versetzt. Sofort gehen die Reaktanden in Lösung [$(CO)_2(Ph_3P)_2Fe(CS_2)$ ist in Methylenchlorid praktisch unlöslich], und es entsteht eine tiefrote Lösung. Nach 15 min wird vom Überschuß an $(CO)_5ReFBF_3$ abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen bis das Produkt auszufallen beginnt. Durch Zugabe von 20 ml Ether wird das Produkt ausgefällt. Die Mutterlauge wird abdekantiert und das orangefarbene Pulver mehrmals mit Ether gewaschen. **3** wird durch Auflösen in 8 ml Methylenchlorid und vorsichtigem Überschichten mit 20 ml Ether umkristallisiert und nach 48 h isoliert. Erneutes Umkristallisieren liefert orangefarbene Kristalle, die mit Ether gewaschen und am Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 60%.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 7,5 (m). – ^{13}C-NMR (CD_2Cl_2): δ = 129,3, 129,8, 130,3, 132,1, 134,2 (PPh_3); 176,8; 179,1 (Re–CO); 216,5 (d, J = 11,0 Hz), 216,9 (d, J = 9,4 Hz) (Fe–CO); 222,8 (br, CS_2).

^{31}P-NMR (CH_2Cl_2): δ = 50,0(s). – IR (Nujol): νCO = 2151m, 2047vs, 2020s, 1970m.

$C_{44}H_{30}BF_4FeO_7P_2ReS_2$ (1125,7)
Ber. C 46,95 H 2,69 S 5,70,
Gef. C 46,80 H 3,10 S 6,12.

Kristallstrukturbestimmung von **2** *[14]*

Ein Bruchstück der Größe 0,50·0,45·0,15 mm^3 wurde im Vakuum in ein Markröhrchen eingeklebt. – *Kristalldaten:* $C_{20}H_{10}BF_4Fe_2O_9ReS_2$, M = 843,1 g/mol, Raumgruppe $P2_12_12_1$, a = 858,9(3), b = 1329,9(4), c = 2406(1) pm, V = 2,748(2) nm^3, Z = 4, ϱ_{ber} = 2,04 g·cm^{-3}, μ(Mo-K$_\alpha$) = 190,2 cm^{-1}.

Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 25 °C, ω-Scan, 2θ-Bereich 4–50°, Scan-Geschwindigkeit 8–30°/min (Minimum bei $I < 400$, Maximum bei $I > 3000$ counts/sec), 7506 Reflexe gemessen ($\pm h$, k, $\pm l$), zu 4218 unabhängigen gemittelt ($R_{merge} = 0{,}0201$), davon 3780 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], Absorptionskorrektur einer dünnen Platte anhand von 386 Messungen im ψ-Scan (Fläche {0,0,1}, min. rel. Transmission 0,31).

Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourierrecycling, 164 Parameter verfeinert, Cyclopentadienyl als regelmäßiges Fünfeck verfeinert, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, $R = 0{,}062$, $R_w = 0{,}063$ [$w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0{,}0006 \cdot F_o^2)$], maximale Restelektronendichte 1,96 $e \cdot Å^{-3}$ (Fehlordnung der Cp- und BF_4-Gruppen), minimale Restelektronendichte $-1{,}73$ $e \cdot Å^{-3}$. Eine Verfeinerung mit dem inversen Koordinatensatz zur Überprüfung der absoluten Konfiguration ergab $R = 0{,}080$, $R_w = 0{,}084$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor W. P. Fehlhammer, Berlin, Herrn Professor H. Nöth, Herrn Dr. K. Polborn und Frau B. Wagner danken wir für Diskussionen.

[1] XL. Mitteilung: P. Steil, W. Beck und F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem., im Druck.
[2] W. Beck und K. Sünkel, Chem. Rev. **88,** 1405 (1988); P. M. Fritz, Dissertation, Universität München (1988).
[3] F. A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th Ed., Wiley Interscience, New York (1988); J. A. Cras und J. Willemse, in: G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty (eds.): Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2, p. 582, Pergamon Press, Oxford (1987).
[4] H. Stolzenberg und W. P. Fehlhammer, J. Organomet. Chem. **235,** C7 (1982).
[5] L. Busetto, M. Monari, A. Palazzi, V. Albano und F. Demartin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1983,** 1849.
[6] C. R. Eady, J. J. Guy, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1976,** 602; I. I. Guy und G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. B **34,** 1718 (1978); W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, Angew. Chem. **94,** 556 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21,** 526 (1982); K. Raab und W. Beck, Chem. Ber. **118,** 3830 (1985).
[7] J. E. Ellis, R. W. Fennell und E. A. Flom, Inorg. Chem. **15,** 2031 (1976).
[8] L. Busetto, A. Pallazzi und M. Monari, J. Organomet. Chem. **228,** C 19 (1982); J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1982,** 1631; L. Busetto, S. Bordoni und V. Zanotti, J. Organomet. Chem. **339,** 125 (1988).
[9] H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, M. Monari, V. Zanotti und L. Busetto, J. Organomet. Chem. **272,** 73 (1984).
[10] M. C. Baird, G. Hartwell und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (Section) A **1967,** 2037; W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, in: G. Brauer (ed.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3, S. 1993, F. Enke, Stuttgart (1981).
[11] H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer und P. Dixneuf, J. Organomet. Chem. **246,** 105 (1983) und dort zitierte Literatur.
[12] K. Raab und W. Beck, Chem. Ber. **117,** 3169 (1984); Inorg. Synth., **Vol. 26,** im Druck.
[13] B. D. Dombek und R. J. Angelici, Inorg. Synth. **17,** 100 (1977); W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, in: G. Brauer (ed.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3, S. 1992, F. Enke, Stuttgart (1981).
[14] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53932, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.