

*Journal of Organometallic Chemistry*, 142 (1977) 133-137  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

UMSETZUNG VON LITHIO-N-METHYL-THIOBENZAMID MIT  $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$  BZW.  
 $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$

Henri Brunner\* und Joachim Wachter

Institut für Chemie der Universität Regensburg,  
 D-8400 Regensburg, Universitätsstrasse 31 (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. September 1977)

SUMMARY

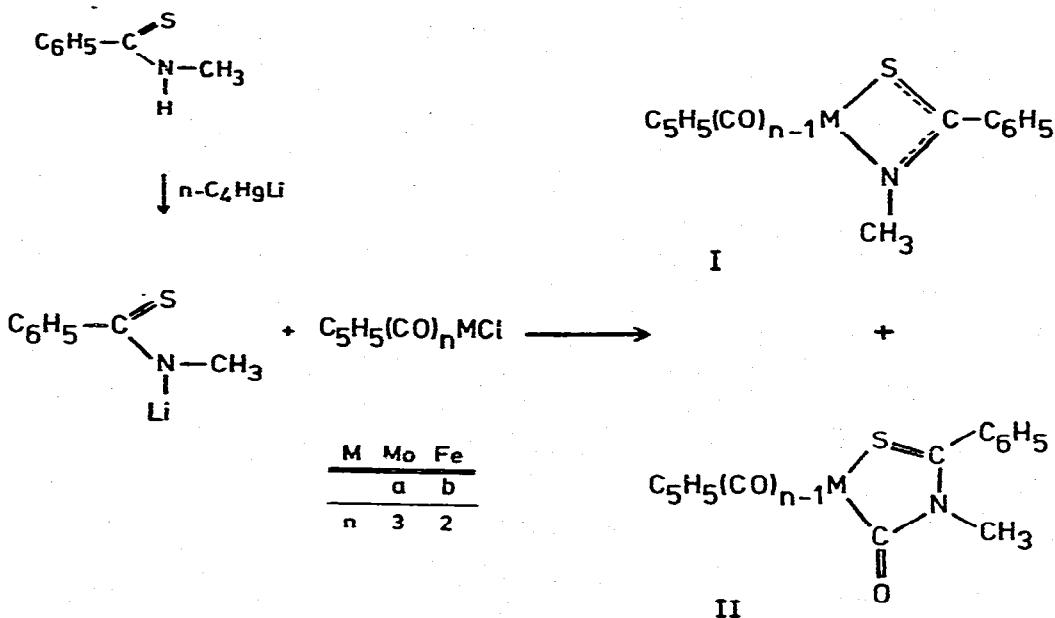
In the reaction of  $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$  and  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ , respectively, with lithio-*N*-methyl-thiobenzamide two types of compounds are formed: complexes with four membered chelate ring in which the thioamide anion is bonded via S and N to the metal atom and complexes with five membered chelate ring in which between metal and nitrogen an additional CO group is incorporated.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von  $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$  bzw.  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  mit Lithio-*N*-methyl-thiobenzamid entstehen zwei Typen von Verbindungen: Komplexe mit viergliedrigem Chelatring, in denen das Thioamid-Anion über S und N an das Metallatom gebunden ist, und Komplexe mit fünfgliedrigem Chelatring, in denen zwischen Metall und Stickstoff eine zusätzliche CO-Gruppe eingebaut ist.

*N*-alkylierte Thioamide RCSNHR sind hervorragende Chelatliganden, die unter Abspaltung des NH-Protons und Koordination über S und N viergliedrige Chelatringe in Übergangsmetall-thioamidato-Komplexen ausbilden<sup>1-7)</sup>. Im folgenden wird gezeigt, daß die durch Metallierung der NH-Funktion mittels  $n-C_4H_9Li$  erhaltenen Verbindungen RCSNRLi<sup>8)</sup> neben den Thioamidato-Derivaten auch Komplexe mit einer zusätzlichen CO-Gruppe im Chelatring ergeben.

Bei der Umsetzung von Lithio-*N*-methyl-thiobenzamid mit  $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$  bzw.  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  in Ether bei  $-78^\circ C$  bilden sich zwei verschiedene Typen von Verbindungen, I und II (Schema). Laut IR-Spektrum (Tab. 1),

Schema

Massenspektrum (Tab. 2) und Analyse (Tab. 3) ist Ia ein S,N-koordinierter Thioamidato-Chelatkomplex<sup>3,4)</sup>, der auch durch Erhitzen von N-Methylthiobenzamid mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  in Pyridin unter Abspaltung von HCl und CO erhalten werden kann<sup>3)</sup>. IIa zeichnet sich durch eine zusätzliche CO-Gruppe aus mit einer  $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenz bei  $1621\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 1). Die relativ niedrige Lage deutet auf eine Carbamoylfunktion 9-12), die durch nukleophilen Angriff des metallierten Stickstoffs am Carbonylkohlenstoff zustande gekommen sein könnte<sup>13)</sup>. Im Massenspektrum (Tab. 2) von IIa werden ausgehend vom Molekülpeak sukzessiv drei CO-Gruppen abgespalten. Der weitere Zerfall lässt sich in das bereits an einer Reihe von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2$ -thioamidato-Komplexen beobachtete Fragmentierungsschema einreihen<sup>5)</sup>.

Während die Mo-Verbindungen Ia und IIa etwa im Verhältnis 1:1 entstehen, bildet sich der S,N-gebundene Fe-Komplex Ib nur in Spuren ( $\nu_{\text{CO}} 1950\text{ cm}^{-1}$ ). Charakteristisch für den in 29 % Ausbeute zugänglichen Fe-Komplex IIb sind im IR-Spektrum  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen bei 1942

Tabelle 1

IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Parameter der Verbindungen I und II

	IR	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	$^1\text{H}$ -NMR a,b)		
				$\text{N}-\text{CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
Ia	1950, 1870 vs c)			16.65	14.50	m 2.72
Ib	1950 vs d)			16.93	15.40	m 2.74
IIa	1971, 1894 vs d)		1621 m c)	16.77	14.69	m 2.50
IIb	1942 vs c)		1643 m c)	16.87	15.30	m 2.64

a)  $\tau$ -Werte in ppm; hochgestellte Ziffern: Multiplizitäten;  
 $\text{CDCl}_3$ -Lösung, i-TMS; Gerät Varian T-60.

b) Die Integrale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

c) In KBr.

d) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung.

Tabelle 2

Auszug aus den 70 eV-Massenspektren der Verbindungen I und II:  
m/e-Werte (rel. Int. %) bezogen auf Me =  $^{98}\text{Mo}$  bzw.  $^{56}\text{Fe}$ .

Gerät Varian MAT CH5

	Ia	Ib	IIa	IIb
$[\text{M}]^{+*}$	369 (26)	299 (17)	397 (1)	327 (14)
$[\text{M}-\text{CO}]^{+*}$	341 (7)	271 (100)	369 (31)	299 (15)
$[\text{M}-2\text{CO}]^{+*}$	313 (100)		341 (11)	271 (99)
$[\text{M}-3\text{CO}]^{+*}$			313 (100)	
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{MeNC(S)C}_6\text{H}_5]^{+*}$	298 (5)		298 (5)	
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{MeC(S)C}_6\text{H}_5]^{+*}$	284 (14)		284 (10)	242 (4)
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{MeSC}_6\text{H}_5]^{+*}$	272 (71)		272 (75)	
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{MeSCH}_3]^{+*}$			210 (1)	
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{MeS}]^{+*}$	195 (42)		195 (40)	
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}]^{+*}$		186 (40)		186 (44)
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Me}]^{+*}$		121 (55)		121 (100)
$[\text{MeC(S)C}_6\text{H}_5]^{+*}$				177 (13)

Tabelle 3

Eigenschaften, Ausbeuten und analytische Daten der Komplexe I und II

	Aussehen Zers. (°C)	Ausb. (%)	Summen- formel	Mol.- Gew.	Analysenwerte		
					C	H	N
Ia	Braunrote Prismen, 96	26	$C_{15}H_{13}MoNO_2S$	367.3	Ber. 49.05 3.57 3.81 Gef. 49.34 3.55 3.74		
Ib	Grünbraune Nädelchen, 104	44	$C_{14}H_{13}FeNO_2S$	299.2	Ber. 56.20 4.38 4.68 Gef. 56.63 4.41 4.79		
IIa	Leuchtendrote Nädelchen, 134	30	$C_{16}H_{13}MoNO_3S$	395.3	Ber. 48.61 3.31 3.54 Gef. 48.62 3.22 3.48		
IIb	Dunkelbraune Nadeln, 126	29	$C_{15}H_{13}FeNO_2S$	327.2	Ber. 55.06 4.01 4.28 Gef. 55.18 4.13 4.33		

und  $1643\text{ cm}^{-1}$  sowie im Massenspektrum die Abspaltung zweier CO-Gruppen vom Molekülpeak. Durch Bestrahlen einer benzolischen Lösung lässt sich IIb in 44 % Ausbeute in den Thioamidato-Komplex Ib überführen, in dessen IR- und Massenspektrum nur mehr eine CO-Gruppe zu erkennen ist.

In den Massenspektren der Fe-Komplexe Ib und IIb fällt auf, daß die Abspaltung des Thioamidliganden in Konkurrenz zur Fragmentierung der  $C_5H_5$ -Metall-Bindung treten kann. Die für die  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -thioamidato-Komplexe<sup>5)</sup> typischen strukturellen Umlagerungen im organischen Liganden unterbleiben fast vollständig.

#### ARBEITSVORSCHRIFTEN

1. Darstellung der Komplexe Ia,b und IIa,b: 3.3 mMol N-methyl-thiobenzamid werden in 30 ml THF gelöst und bei  $-78^\circ C$  mit 3.3 mMol einer Lösung von n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li in Hexan versetzt. Das Reagens tropft man zur auf  $-78^\circ C$  gekühlten Lösung von 3.3 mMol C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>Cl in 100 ml THF. Anschließend wird die Mischung 60 Min. bei Raumtemperatur gerührt, vom Lösungsmittel befreit und an SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Mit Benzol als Elutionsmittel erscheinen der Reihe nach [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> als rote, Ia als orangerote und IIa als rote bzw. Ib als gelbe und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> als dunkelrote Zonen. IIb lässt sich mit einem 1:1-Gemisch Benzol/Ether als dunkelrote Zone isolieren.

Sämtliche Produkte können aus Ether/Pentan-Gemischen kristallin erhalten werden.

2. Darstellung von  $C_5H_5(CO)FeSC(C_6H_5)NCH_3$  Ib: 261 mg (0.8 mMol)  
 Ib werden in 100 ml Benzol gelöst und in einer Tauchlampenapparatur (Hochdruckbrenner TQ 150-Z1 der Quarzlampen GmbH Hanau) 3 Std. bei Raumtemperatur bestrahlt. Bei der Chromatographie an  $SiO_2$  lässt sich mit Benzol als Elutionsmittel eine gelbbraune Zone isolieren, die 104 mg (44 %) eines grünen Pulvers ergibt. Durch Umkristallisieren aus Ether/Pentan 2:1 erhält man grünbraune Nadelchen.

Alle Operationen werden unter  $N_2$ -Atmosphäre und mit trockenen Lösungsmitteln ausgeführt.

#### DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

#### LITERATUR

- 1) W.Hieber und M.Gscheidmeier, Chem.Ber., 99 (1966) 2312.
- 2) W.Hieber und W.Rohm, Chem.Ber., 102 (1969) 2787.
- 3) H.Brunner und J.Wachter, Chem.Ber., 110 (1977) 721.
- 4) H.Brunner und J.Wachter, Chem.Ber., im Druck.
- 5) H.Brunner, K.K.Mayer und J.Wachter, Chem.Ber., 110 (1977) 730.
- 6) S.D.Robinson und A.Sahajpal, J.Organometal.Chem., 111 (1976) C26.
- 7) E.W.Abel und I.D.H.Towle, J.Organometal.Chem., 122 (1976) 253.
- 8) B.J.Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, Oxford 1974, S. 33.
- 9) R.B.King, J.Amer.Chem.Soc., 85 (1963) 1918.
- 10) R.J.Angelici und D.L.Denton, Inorg.Chim.Acta, 2 (1968) 3.
- 11) R.J.Angelici, Acc.Chem.Res., 5 (1972) 774.
- 12) W.Danzer, W.Beck und M.Keubler, Z.Naturforsch., 31b (1976) 1360.
- 13) T.Inglis, M.Kilner, T.Reynoldson und E.E.Robertson, J.Chem.Soc. Dalton, 924 (1975).