

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

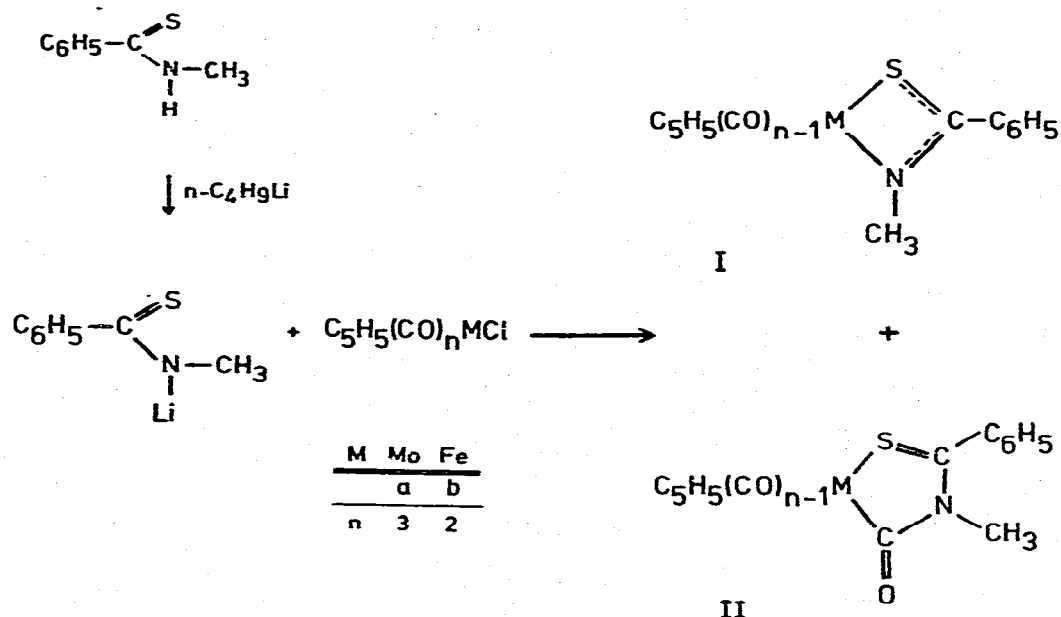
In the reaction of $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ and $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$, respectively, with lithio-N-methyl-thiobenzamide two types of compounds are formed: complexes with four membered chelate ring in which the thioamide anion is bonded via S and N to the metal atom and complexes with five membered chelate ring 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 ¹⁻⁷⁾. Im folgenden wird gezeigt, daß die durch Metallierung der NH-Funktion mittels $n-C_4H_9Li$ erhaltenen Verbindungen $RCSNRLi$ ⁸⁾ 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^{3,4)}, 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 kann³⁾. IIa zeichnet sich durch eine zusätzliche CO-Gruppe aus mit einer $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenz bei 1621 cm^{-1} (Tab. 1). Die relativ niedrige Lage deutet auf eine Carbamoylfunktion⁹⁻¹²⁾, die durch nukleophilen Angriff des metallierten Stickstoffs am Carbonylkohlenstoff zustande gekommen sein könnte¹³⁾. 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 einreihen⁵⁾.

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 ν_{CO} -Schwingungen bei 1942

Tabelle 1

IR- und ^1H -NMR-Parameter der Verbindungen I und II

	$\nu_{\text{C=O}}$	IR	$\nu_{\text{C=O}}$	^1H -NMR a,b)		
				N-CH ₃	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅
Ia	1950, 1870 vs	c)		¹ 6.65	¹ 4.50	^m 2.72
Ib	1950 vs	d)		¹ 6.93	¹ 5.40	^m 2.74
IIa	1971, 1894 vs	d)	1621 m c)	¹ 6.77	¹ 4.69	^m 2.50
IIb	1942 vs	c)	1643 m c)	¹ 6.87	¹ 5.30	^m 2.64

a) τ -Werte in ppm; hochgestellte Ziffern: Multiplizitäten; CDCl₃-Lösung, i-TMS; Gerät Varian T-60.

b) Die Integrale der ^1H -NMR-Spektren stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

c) In KBr.

d) In CH₂Cl₂-Lösung.

Tabelle 2

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

Gerät Varian MAT CH5

	Ia	Ib	IIa	IIb
[M] ⁺⁺	369 (26)	299 (17)	397 (1)	327 (14)
[M-CO] ⁺⁺	341 (7)	271 (100)	369 (31)	299 (15)
[M-2CO] ⁺⁺	313 (100)		341 (11)	271 (99)
[M-3CO] ⁺⁺			313 (100)	
[C ₅ H ₅ MeNC(S)C ₆ H ₅] ⁺	298 (5)		298 (5)	
[C ₅ H ₅ MeC(S)C ₆ H ₅] ⁺⁺	284 (14)		284 (10)	242 (4)
[C ₅ H ₅ MeSC ₆ H ₅] ⁺⁺	272 (71)		272 (75)	
[C ₅ H ₅ MeSCH ₃] ⁺⁺			210 (1)	
[C ₅ H ₅ MeS] ⁺	195 (42)		195 (40)	
[(C ₅ H ₅) ₂ Me] ⁺		186 (40)		186 (44)
[C ₅ H ₅ Me] ⁺⁺		121 (55)		121 (100)
[MeC(S)C ₆ H ₅] ⁺				177 (13)

Tabelle 3

Eigenschaften, Ausbeuten und analytische Daten der Komplexe I und II

	Aussehen Zers. ($^{\circ}\text{C}$)	Ausb. (%)	Summen- formel	Mol.- Gew.	Analysenwerte		
					C	H	N
Ia	Braunrote Prismen, 96	26	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{MoNO}_2\text{S}$	367.3	Ber. 49.05 Gef. 49.34	3.57 3.55	3.81 3.74
Ib	Grünbraune Nadelchen, 104	44	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FeNOS}$	299.2	Ber. 56.20 Gef. 56.63	4.38 4.41	4.68 4.79
IIa	Leuchtendrote Nadelchen, 134	30	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{MoNO}_3\text{S}$	395.3	Ber. 48.61 Gef. 48.62	3.31 3.22	3.54 3.48
I Ib	Dunkelbraune Nadeln, 126	29	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FeNO}_2\text{S}$	327.2	Ber. 55.06 Gef. 55.18	4.01 4.13	4.28 4.33

und 1643 cm^{-1} sowie im Massenspektrum die Abspaltung zweier CO-Gruppen vom Molekülpeak. Durch Bestrahlen einer benzolischen Lösung läßt sich I Ib 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 I Ib fällt auf, daß die Abspaltung des Thioamidliganden in Konkurrenz zur Fragmentierung der C_5H_5 -Metall-Bindung treten kann. Die für die $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}$ -thioamidato-Komplexe ⁵⁾ typischen strukturellen Umlagerungen im organischen Liganden unterbleiben fast vollständig.

ARBEITSVORSCHRIFTEN

1. Darstellung der Komplexe Ia,b und IIa,b: 3.3 mMol N-methylthiobenzamid werden in 30 ml THF gelöst und bei -78°C mit 3.3 mMol einer Lösung von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexan versetzt. Das Reagens tropft man zur auf -78°C gekühlten Lösung von 3.3 mMol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ in 100 ml THF. Anschließend wird die Mischung 60 Min. bei Raumtemperatur gerührt, vom Lösungsmittel befreit und an SiO_2 chromatographiert. Mit Benzol als Elutionsmittel erscheinen der Reihe nach $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ als rote, Ia als orangerote und IIa als rote bzw. Ib als gelbe und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ als dunkelrote Zonen. I Ib 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) IIb 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).