

Darstellung und Struktur einiger η^5 -Cyclopentadienyldicarbonyleisenbismut-Verbindungen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBiX}_2$ mit fünffach koordiniertem Bismutatome

Synthesis and Structure of Some η^5 -Cyclopentadienyldicarbonylironbismuth Compounds
 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBiX}_2$ with Five-Coordinated Bismuth Atoms

Markus Wieber*, Dieter Wirth und Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Z. Naturforsch. **40b**, 258–262 (1985); eingegangen am 11. Oktober 1984

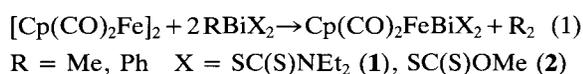
Synthesis, Structure, η^5 -Cyclopentadienyldicarbonylironbismuth Compounds, NMR Spectra,
IR Spectra

The synthesis and the spectroscopic properties of the title compounds $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBiX}_2$ (with X = SC(S)NEt₂ and SC(S)OMe) are described. The crystal structure of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBi}[\text{SC}(\text{S})\text{NEt}_2]_2$ was investigated by an X-ray analysis.

In letzter Zeit konnte eine Reihe von Verbindungen der schweren Elemente der V. Hauptgruppe –As, Sb– mit einem $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragment und einer Fe–M-Bindung (M = As, Sb, Bi) dargestellt werden [1–10]. Im Gegensatz zu Verbindungen mit Fe–As- und Fe–Sb-Bindungen sind jedoch Verbindungen mit Fe–Bi-Bindungen bisher noch sehr wenig untersucht. 1971 berichteten W. R. Cullen *et al.* über die Synthese von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBiX}_2$ (mit X = Cl, Br, I), durch Umsetzung von BiX_3 mit $\text{Na}(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe})$ [1]. Allerdings wurden keine näheren Angaben über die Eigenschaften der Verbindungen gemacht. W. Malisch *et al.* stellten nach der gleichen Methode $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBi}(\text{CH}_3)_2$ dar [7].

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen unseren Untersuchungen zur Struktur von Organobismutdithiocarbamaten und -xanthogenaten [11, 12, 13] hat sich gezeigt, daß die Liganden am Bi-Atom chelatartig gebunden sind und das freie Elektronenpaar am Zentralatom sich stereochemisch bemerkbar macht. Deshalb wollten wir die Nucleophilie der genannten Verbindungen gegenüber verschiedenen Metallcarbonylverbindungen untersuchen. Dabei zeigte sich bei der Reaktion mit $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ ein interessanter Reaktionsverlauf: Es findet nämlich nicht die erwartete Substitution von CO statt, sondern die Bismutane reagieren unter Spaltung der Bi–C-Bindung nach folgender Gleichung:



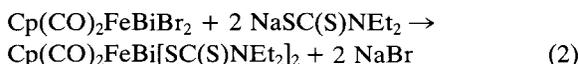
Inwieweit dieser Reaktionstyp auf einfache, nicht chelatisierte Organobismutverbindungen übertragbar ist, wurde durch die Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ mit CH_3BiBr_2 zu $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBiBr}_2$ (**3**) aufgezeigt. Auch hierbei findet eine Bi–C-Spaltung statt. Über den Reaktionsmechanismus kann noch nichts Endgültiges ausgesagt werden. Ob als Zwischenstufen dabei Radikale auftreten, wie von F. Mathey [14] bei der Reaktion von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ mit P-Phenylphospholen festgestellt, oder ob ein konzertierter Mechanismus vorliegt, bedarf der weiteren Klärung.

Eigenschaften

Die Verbindungen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBi}[\text{SC}(\text{S})\text{NEt}_2]_2$ (**1**) und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBi}(\text{SC}(\text{S})\text{OMe})_2$ (**2**) zeigen sehr ähnliches Verhalten. Sie sind in chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln sehr gut löslich, in Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen dagegen schwer. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben, daß beide Verbindungen in Lösung monomer vorliegen. Sie fallen in Form kleiner, violetter Kristalle an, die luftstabil und nur mäßig empfindlich gegen Hydrolyse sind. Sie besitzen keinen definierten Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich ohne zu schmelzen. Im Gegensatz dazu ist die Verbindung **3** in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Lediglich in polaren Lösungsmitteln mit starkem Donorvermögen wie DMSO und THF ist sie gut löslich. **3** besitzt ebenfalls keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich ab

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Wieber.
0340–5087/85/0200–0258/\$ 01.00/0

133 °C zu zersetzen. Es reagiert mit NaSC(S)NEt_2 zu der bereits beschriebenen Verbindung **1** (Gl. (2)).



Spektroskopische Eigenschaften

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **1–3** zeigen die erwarteten Signale. Das Singulett für die Cp-Protonen ist dabei gegenüber der Ausgangsverbindung zu höherem Feld verschoben.

Die IR-Spektren der Verbindungen **1** und **2** zeigen sowohl in Lösung als auch in KBr die erwarteten zwei Banden für die Carbonylgruppen (siehe Tab. I). Auch das IR-Spektrum der Verbindung **3** zeigt in Lösung (THF) nur zwei Signale im Carbonylbereich. Im Gegensatz dazu beobachtet man im KBr-Spektrum der Verbindung eine Aufspaltung der Carbonylbanden. Dies wurde auch schon bei der

Verbindung $\text{Cp(CO)}_2\text{FeSbBr}_2$ beobachtet [3]. W. Malisch *et al.* führten dies auf eine konformative Isomerie dieses Komplexes, hervorgerufen durch die eingeschränkte Drehbarkeit um die Fe–Sb-Bindung, zurück.

Die unterschiedlichen Lösungs- und spektroskopischen Eigenschaften von **1** und **2** einerseits und **3** andererseits könnten dabei auf eine unterschiedliche Koordination der Liganden am Bi-Atom zurückzuführen sein. Es schien deshalb interessant, durch eine Kristallstrukturanalyse aufzuklären, ob die Zweizähnigkeit vom Dithiocarbamat und Xanthogenat am Bi-Atom bei der Bindung an das voluminöse Eisenfragment erhalten bleibt und inwieweit sich die Geometrie am Bi-Atom, verglichen mit der der Methylverbindung, ändert.

Kristallstruktur von **1***

Röntgenographische Untersuchungen (Syntex-P₂₁-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) an einem säulenförmigen Einkristall ($0,2 \times 0,2 \times 0,45 \text{ mm}^3$) führten zu einer triklinen Zelle mit $a = 8,813(3)$, $b = 9,443(3)$, $c = 15,360(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,94(4)^\circ$, $\beta = 78,23(4)^\circ$ und $\gamma = 74,10(4)$, die Raum für zwei Moleküle bietet ($\rho_{\text{ro}} = 1,89 \text{ mg/mm}^3$, $\rho_{\text{exp}} = 1,94 \text{ mg/mm}^3$). Diese Gitterkonstanten wurden als Ergebnisse einer least-squares-Rechnung mit 20 zentrierten Reflexen im Bereich $2\theta = 20\text{--}24^\circ$ erhalten. Intensitätsmessungen (ω -scan, $\Delta\omega = 0,9^\circ$) im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ umfaßten 3392 Reflexe, von denen 3144 symmetrieunabhängig und 2682 als beobachtet klassifiziert waren ($I_0 \geq 1,96 \sigma(I_0)$). Sie wurden nach der ψ -scan-Methode bezüglich Absorption korrigiert ($\mu_{\text{Mo}} = 7,93 \text{ mm}^{-1}$), wobei der Korrekturfaktor zwischen 0,41 und 1,0 variierte. Die erfolgreiche Lösung der Struktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ über Patterson- und Fouriermethoden ergab Zentrosymmetrie. Nach Verfeinerung über mehrere least-squares-Zyklen mit 244 Variablen wurden bei einem R -Wert von $R_1 = 0,045(0,054)$, $R_2 = 0,042(0,043)$ für 2682(3144) Reflexe die in Tab. III angegebenen Koordinaten erhalten. Alle Rechnungen wurden unter Verwendung von teilweise modifizierten Programmen des Systems Syntex-XTL erstellt, mit analytisch approximierten

Tab. I. IR-Daten der Carbonylgruppen der Verbindungen **1–3** im Bereich $2000\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$.

Verbindung	Lösungsmittel	$\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	Intensität
1	CHCl_3	2000; 1960	sst
	KBr	1990; 1940	sst
2	CHCl_3	2200; 1995	sst
	THF	2040; 2000	sst
3	KBr	2005; 1970	sst
		2020; 1960	m

Tab. II. Auswahl der interatomaren Abstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Bi–Fe	2,641(2)	Fe–Bi–S1	96,4(1)
Bi–S1	2,719(3)	Fe–Bi–S2	98,8(1)
Bi–S2	3,000(4)	Fe–Bi–S3	103,6(1)
Bi–S3	2,713(3)	Fe–Bi–S4	98,6(1)
Bi–S4	2,997(3)	Fe–Bi–S4'	106,6(1)
Bi–S4'	3,467(4)	S2–Bi–S1	62,1(1)
Fe–C1	2,13(2)	S1–Bi–S3	78,5(1)
Fe–C2	2,12(2)	S3–Bi–S4	61,9(1)
Fe–C3	2,12(2)	S4–Bi–S2	149,3(1)
Fe–C4	2,10(3)	C6–Fe–Bi	89,7(5)
Fe–C5	2,05(2)	C7–Fe–Bi	92,6(6)
Fe–C6	1,69(2)	C6–Fe–C7	94,2(8)
Fe–C7	1,65(2)		
C8–S3	1,73(1)		
C8–S4	1,68(2)		
C9–S1	1,72(1)		
C9–S2	1,72(1)		
C8–N1	1,32(2)		
C9–N2	1,32(2)		

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51210, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

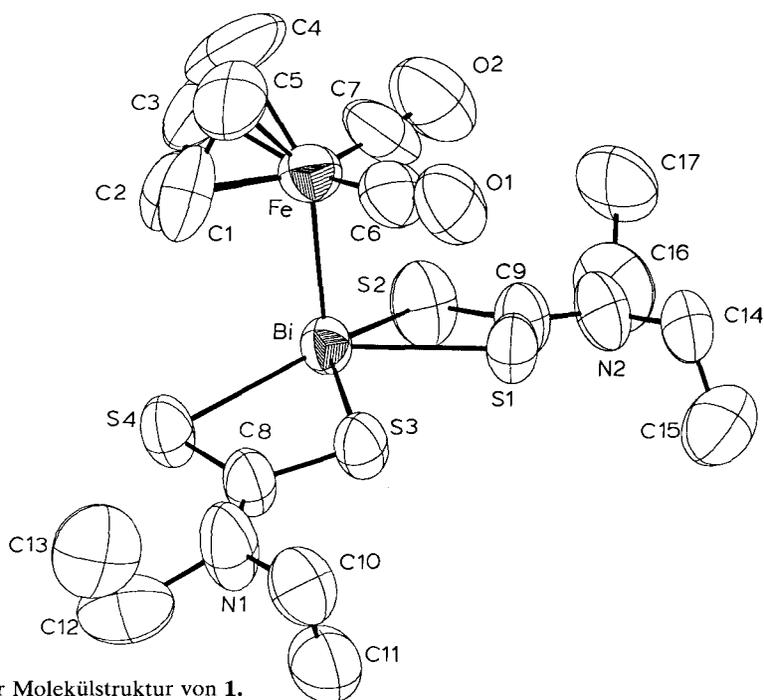


Abb. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **1**.

Formfaktoren für ungeladene Atome unter Berücksichtigung anomaler Dispersion.

Abb. 1 veranschaulicht die Molekülgeometrie und das Nummerierungsschema der Atome. Die Stellung der Dithiocarbamatreste am Bismutatatom ist der beim $\text{CH}_3\text{Bi}[\text{SC}(\text{S})\text{NET}_2]_2$ [12] gefundenen sehr ähnlich. Das $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragment zeigt seine „normale“ piano-stool-Konfiguration. Die Dithiocarbamatreste koordinieren asymmetrisch zweizählig (vgl. Tab. II), wobei Bismut mit 0,03 Å bzw. 0,54 Å unterschiedlich gut in die Ligandenebene S1S2C9N2 bzw. S4S3C8N1 einbezogen wird. Diese Ebenen stehen im Winkel $33,7^\circ$ zueinander und sind propellerartig verdreht. Dabei liegt das Metallatom mit 0,4 Å deutlich außerhalb der „besten Ebene“ durch die vier benachbarten Schwefelatome.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen wurden nach bekannten Arbeitsvorschriften dargestellt: $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ [17]; $\text{CH}_3\text{Bi}[\text{SC}(\text{S})\text{NET}_2]_2$ [13]; $\text{CH}_3\text{Bi}[\text{SC}(\text{S})\text{OMe}]_2$ [11] und CH_3BiBr_2 [16]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden an einem Gerät Varian T 60 aufgenommen, die Signale liegen alle bei tieferem Feld (δ -Skala, TMS als interner Standard). Alle

IR-Spektren wurden auf einem Gerät Perkin-Elmer 457 vermessen. Die Zersetzungspunkte wurden mittels Differentialthermoanalyse ermittelt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **1** und **2**

Eine Lösung von CH_3BiX_2 und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ (Molverhältnis 2:1) in 50 ml abs. Benzol wurde 4 h lang am Rückfluß gekocht. Es wurde vom Unlöslichen abgetrennt und vom klaren Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde aus Benzol/Ethanol 1:10 umkristallisiert.

1: 14 mmol $\text{CH}_3\text{Bi}[\text{SC}(\text{S})\text{NET}_2]_2$ (6,4 g); 7 mmol $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ (2,4 g). Ausbeute: 35%, Zers.-P.: 118°C exotherm; $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 1,14$ ppm C-CH₃ (t, 12 H); 3,64 N-CH₂ (q, 8 H); 4,57 C₅H₅ (s, 5 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BiFeN}_2\text{O}_2\text{S}_4$ 673,7 (Ber.: 682,5)

Ber. C 29,91 H 3,70 N 4,12 Fe 8,18 Bi 30,62, Gef. C 30,12 H 3,88 N 4,12 Fe 8,22 Bi 31,48.

2: 10 mmol $\text{CH}_3\text{Bi}[\text{SC}(\text{S})\text{OMe}]_2$ (4,4 g); 5 mmol $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ (1,8 g). Ausbeute: 22%, Zers.-P.: 111°C exotherm; $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 3,80$ ppm O-CH₃ (s, 6 H); 4,44 C₅H₅ (s, 5 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BiFeO}_4\text{S}_4$ 582,3 (Ber.: 600,3)

Ber. C 22,01 H 1,85 Fe 9,30 Bi 34,80, Gef. C 22,11 H 1,81 Fe 9,23 Bi 34,97.

Atom	x	y	z	B _{eq}
Bi	0,30927(6)	0,03258(5)	0,16374(3)	5,29(3)
Fe	0,41483(23)	0,21181(22)	0,24163(14)	7,33(12)
S1	0,0649(4)	0,0029(4)	0,2990(2)	6,5(2)
S2	0,3673(5)	-0,2322(4)	0,2939(3)	8,4(2)
S3	0,0525(4)	0,2136(4)	0,1003(2)	6,4(2)
S4	0,3619(4)	0,1662(4)	-0,0237(2)	7,4(2)
O1	0,093(1)	0,380(1)	0,300(1)	9,9(7)
O2	0,428(2)	0,028(1)	0,401(1)	12,6(9)
N1	0,083(1)	0,290(2)	-0,071(1)	10,5(9)
C1	0,497(2)	0,332(2)	0,123(1)	9,7(11)
N2	0,108(2)	-0,227(1)	0,418(1)	7,8(7)
C2	0,606(3)	0,187(2)	0,131(1)	8,9(11)
C3	0,668(2)	0,157(3)	0,212(2)	12,9(16)
C4	0,608(3)	0,289(4)	0,259(2)	17,3(22)
C5	0,500(3)	0,396(2)	0,208(2)	14,1(16)
C6	0,224(2)	0,309(2)	0,275(1)	8,0(9)
C7	0,421(2)	0,103(2)	0,334(1)	9,8(11)
C8	0,161(2)	0,225(2)	-0,006(1)	7,1(8)
C9	0,173(2)	-0,159(1)	0,345(1)	6,7(8)
C10	-0,109(2)	+0,374(2)	-0,055(1)	9,4(10)
C11	-0,158(3)	0,259(2)	-0,075(1)	14,0(14)
C12	0,176(2)	0,260(2)	-0,183(1)	13,4(14)
C13	0,205(2)	0,392(2)	-0,183(1)	12,3(14)
C14	-0,061(2)	-0,166(2)	0,422(1)	8,5(9)
C15	-0,176(2)	-0,230(2)	0,429(1)	12,7(13)
C16	0,196(2)	-0,369(2)	0,459(1)	10,8(12)
C17	0,283(2)	-0,331(2)	0,525(1)	11,9(12)

Tab. III. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren B_{eq} [Å²] in der Kristallstruktur von **1**.

Darstellung von Cp(CO)₂FeBiBr₂ (**3**)

Zu einer Lösung von 3 mmol [Cp(CO)₂Fe]₂ (1,7 g) in 10 ml abs. Benzol tropfte man bei RT eine Lösung von 6 mmol CH₃BiBr₂ (2,3 g) in 20 ml abs. Benzol. Die Reaktionslösung wurde 5 h lang am Rückfluß gekocht. Dabei fiel das Produkt als dunkelrotes Pulver aus. Es wurde abgefrittet und mit Benzol gewaschen. Ausbeute: 41%, Zers.-P.: 133 °C exotherm; ¹H-NMR (d₆-DMSO): δ = 5,03 ppm C₅H₅ (s, 5H).

C₇H₅BiFeBr₂O₂ (546,1)

Ber. C 15,40 H 0,92 Fe 10,20 Bi 38,30 Br 29,30,
Gef. C 15,19 H 0,93 Fe 10,30 Bi 37,70 Br 30,50.

Umsetzung von PhBi(SC(S)NEt₂)₂ mit [Cp(CO)₂Fe]₂ zu **1**

Durchführung und Aufarbeitung analog Darstellung von **1**

2 mmol PhBi(SC(S)NEt₂)₂ (1,2 g); 1 mmol [Cp(CO)₂Fe]₂ (0,4 g). Ausbeute: 25%, Zers.-P.:

118 °C exotherm; ¹H-NMR (Benzol): δ = 1,14 ppm C-CH₃ (t, 12H); 3,64 N-CH₂ (q, 8H); 4,57 C₅H₅ (s, 5H).

Umsetzung von Cp(CO)₂FeBiBr₂ mit NaSC(S)NEt₂ zu **1**

Zu einer Suspension von 1 mmol Cp(CO)₂FeBiBr₂ (0,54 g) in 20 ml abs. Methanol tropfte man eine Lösung von 2 mmol NaSC(S)NEt₂ (0,34 g) in 20 ml abs. Methanol. Es wurde 4 h lang gerührt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Der rotbraune Rückstand wurde aus Benzol/Ethanol 1:10 umkristallisiert. Ausbeute: 65%, Zers.-P.: 118 °C exotherm; ¹H-NMR (Benzol): δ = 1,14 ppm C-CH₃ (t, 12H); 3,64 N-CH₂ (q, 8H); 4,57 C₅H₅ (s, 5H).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

[1] W. R. Cullen, D. J. Patmore, J. R. Sams, M. J. Newlands und L. K. Thompson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 952/3.

[2] W. R. Cullen, D. J. Patmore und J. R. Sams, Inorg. Chem. **12**, 867 (1973).

[3] P. Panster und W. Malisch, Chem. Ber. **109**, 692 (1976).

- [4] W. Malisch und P. Panster, *J. Organomet. Chem.* **76**, C 7 (1974).
- [5] W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974).
- [6] W. Malisch, H. Blau, H. Rößner und G. Jäth, *Chem. Ber.* **113**, 1180 (1980).
- [7] H. A. Kaul, D. Greissing, M. Luksza und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **228**, C 29 (1982).
- [8] E. W. Abel und C. Towers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 814/15.
- [9] G. Thiollet und E. Mathey, *Inorg. Chim. Acta* **32**, L67/68 (1979).
- [10] W. Malisch und P. Panster, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1405 (1978).
- [11] M. Wieber und H. Rüdling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **505**, 149 (1983).
- [12] M. Wieber und Ch. Burschka, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1037/39 (1979).
- [13] M. Wieber und U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 139 (1978).
- [14] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **139**, 77 (1977).
- [15] H. Gilman und H. L. Yale, *Chem. Rev.* **30**, 301 (1942).
- [16] R. B. King und F. G. A. Stone, *Inorg. Synth.* **7**, 110 (1963).