

Journal of Organometallic Chemistry, 371 (1989) 247–256
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09899

Übergangsmetall-Heteroallen-Komplexe

XXII *. Zweikernige Cobalt- und Eisen-Komplexe mit Bis(trifluormethyl)- und Bis(ethoxycarbonyl)thioketen als Liganden **

Karsten Seitz, Jörg Benecke und Ulrich Behrens *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. Februar 1989)

Abstract

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reacts with the thioketene $(\text{CF}_3)_2\text{CCS}$ to give a dinuclear compound $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{CF}_3)_2\text{CCS}]_2$ (**6**). Photolysis of $(\text{CF}_3)_2\text{CCS}$ with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ leads to two differing complexes of the type $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{CF}_3)_2\text{CCS}]$ (**9**) and $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CF}_3)_2\text{CCS}]_2$ (**10**). The “dimeric thioketene” $(\text{EtOOC})_2\text{CCSSCC}(\text{COOEt})_2$ reacts with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ to give $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{EtOOC})_2\text{CCS}]$ (**13**). The crystal structure of **9** has been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

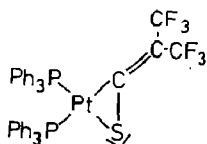
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagiert mit dem Thioketen $(\text{CF}_3)_2\text{CCS}$ zu einer zweikernigen Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{CF}_3)_2\text{CCS}]_2$ (**6**). Die Photolyse von $(\text{CF}_3)_2\text{CCS}$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ führt zu zwei verschiedenen Komplexen des Typs $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{CF}_3)_2\text{CCS}]$ (**9**) und $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CF}_3)_2\text{CCS}]_2$ (**10**). Das “dimere Thioketen” $(\text{EtOOC})_2\text{CCSSCC}(\text{COOEt})_2$ reagiert mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zur Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{EtOOC})_2\text{CCS}]$ (**13**). Die Kristallstruktur von **9** wurde röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

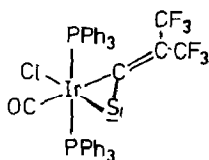
Vor einiger Zeit haben wir damit begonnen, die Komplexbildungsfähigkeit von Thioketenen ($\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$) mit elektronegativen Substituenten R (insbesondere R =

* XXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

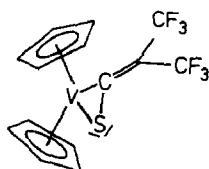
** Herrn Professor Hansjörg Sinn zum 60. Geburtstag gewidmet.



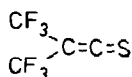
(1)



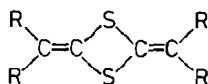
(2)



(3)



(4)



(5)

(a: R = CF₃)

(b: R = COOEt)

CF₃) näher zu untersuchen [1,2]. Dabei zeigte sich bisher, daß alle Komplexe, die einen unveränderten Bis(trifluormethyl)thioketen-Liganden enthalten, einkernig sind und das Thioketen $\eta^2(\text{C,S})$ -koordiniert vorliegt [2-4*] (siehe 1 bis 3).

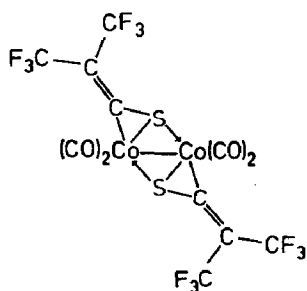
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Umsetzungen der Metallcarbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Bis(trifluormethyl)thioketen (4) und dem 2,4-Dimethylen-1,3-dithietan 5b ("dimeres Bis(ethoxycarbonyl)thioketen").

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

(a) Umsetzung von Bis(trifluormethyl)thioketen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagiert mit Bis(trifluormethyl)thioketen (4) bei 20 °C in Hexan unter lebhafter CO-Entwicklung zu der dunkelgrünen Verbindung 6, die sich durch Kühlen der Lösung direkt aus dem Reaktionsansatz auskristallisieren läßt. Mit Dialkylthioketenen werden analog gebaute Komplexe erhalten [5]. Im IR-Spektrum von 6 fehlt die $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$ -Bande des freien Thioketens bei 1770 cm^{-1} , dafür erscheint bei 1630 cm^{-1} (KBr) eine C=C-Valenzschwingung. Das ¹⁹F-NMR-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



(6)

Spektrum zeigt zwei Quartetts für die beiden chemisch nicht äquivalenten CF_3 -Gruppen bei -63.6 und -66.4 ppm (CDCl_3). Damit liegt eine $\eta^2(\text{C,S})$ -Koordination des Thioketens fest. Die $18e^-$ -Konfiguration der Cobaltatome wird durch Ausbildung einer dimeren Struktur mit einer Metall–Metall-Bindung erreicht. Dieser Strukturvorschlag ist im Falle der Dialkylthioketene röntgenographisch gesichert [5].

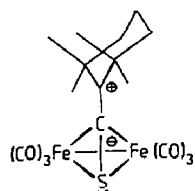
Versuche, das Bis(trifluormethyl)thioketen mit anderen Cobaltkomplexen umzusetzen, schlugen fehl. Sowohl bei der Reaktion mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ als auch mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ wurde als einziges Produkt das dimerisierte Thioketen isoliert. Wie von Basen bekannt [6], sind offenbar auch $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ -Fragmente in der Lage, die Dimerisierung des Thioketens zu katalysieren.

(b) Umsetzung von Bis(trifluormethyl)thioketen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$

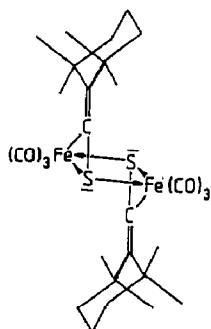
Bei der Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Thioketenen wie 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonyl-cyclohexan entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute der Cluster-Komplex **7** [7]. Das terminale Thioketen-C-Atom besitzt Carbeniumion-Charakter, was durch eine starke Tieffeldverschiebung seines ^{13}C -NMR-Signals (219.3 ppm) zum Ausdruck kommt. Der C(1)–C(2)-Abstand beträgt nur 136 pm (partieller Doppelbindungscharakter). Zwischenprodukt bei der Synthese von **7** ist der dimere Komplex **8**, der sich unter Abspaltung eines Thioketens langsam in **7** umwandelt [8].

Bis(trifluormethyl)thioketen reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Pentan bei 20°C in mäßiger Ausbeute (15%) zu der roten Verbindung **9**. Durch photochemische Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Hexan läßt sich die Ausbeute an **9** deutlich steigern (50%). Als Nebenprodukt entsteht hierbei der gelbe Komplex **10**, dessen Aufbau dem von **8** gleicht. Die Umwandlung der dimeren Verbindung **10** in **9** unter Abspaltung eines Thioketenmoleküls analog zu **8** wird nicht beobachtet. Dagegen läßt sich **9** unter Aufnahme eines weiteren Thioketenmoleküls in **10** überführen.

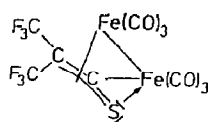
Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** zeigt nicht die starke Entschirmung des terminalen Thioketen-C-Atoms (98.7 ppm), wie sie in **7** (219.3 ppm) gefunden wird, ein wichtiger Hinweis auf eine zu **7** unterschiedliche Koordinationsweise des Thioketens. Zur genauen Bestimmung des Molekülaufbaus von **9** wurde deshalb eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Diese ergab eine $\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^2$ -Koordination des Heteroallens, eine Bindungsart, die bei Keteniminkomplexen schon häufiger beobachtet wurde [9], jedoch noch nie bei Thioketenkomplexen.



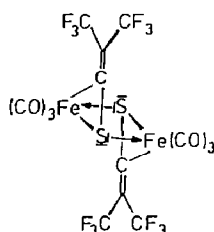
(7)



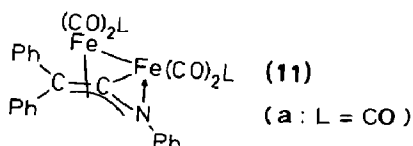
(8)



(9)



(10)



Im Unterschied zu den Keteniminkomplexen **11** [9] beobachtet man für **9** in Lösung kein fluktuierendes Verhalten, bei dem beide Eisenatome abwechselnd in eine Bindungsbeziehung zu C(2) treten würden. So findet man z.B. im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Resonanzen (208.1, 205.1 ppm) für die chemisch nicht äquivalenten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen. Für Komplex **11a** dagegen wird nur ein einziges Signal im CO-Bereich (209.9 ppm [9]) beobachtet.

Das Nebenprodukt **10** ist wie die dimeren Dialkylthioketenkomplexe des Eisens, Rutheniums und Osmiums aufgebaut [8,10]. Wie bei anderen $\eta^2(\text{C,S})$ -koordinierten Komplexen des Bis(trifluormethyl)thioketens tritt eine starke Bande für die C=C-Valenzschwingung bei 1630 cm^{-1} (KBr) auf. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist zwei Quartetts bei -62.7 und -64.6 ppm auf.

(c) Umsetzung des 2,4-Dimethylen-1,3-dithietans **5b** ("dimeres Bis(ethoxycarbonyl)thioketen") mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

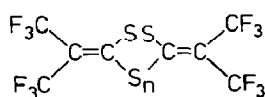
Die ersten überhaupt dargestellten Thioketenkomplexe wurden von STONE durch Umsetzung von Trithiolan/Tetrathian-Gemischen (**12**) synthetisiert [3].

Ferner sind einige Untersuchungen über 2,4-Dimethylen-1,3-dithietane bekannt, die in Lösung im Gleichgewicht mit monomerem Thioketen stehen sollen. Jedenfalls können Thioketene aus solchen Lösungen mit Diazoalkanen abgefangen werden [11]. Wir haben deshalb versucht 2,4-Dimethylen-1,3-dithietane als organische Ausgangsverbindungen zur Synthese von Thioketenkomplexen zu verwenden.

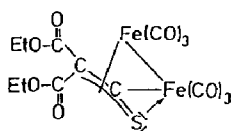
Das Dithietan **5a** reagiert bei UV-Bestrahlung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in sehr geringem Ausmaß zu dem Thioketenkomplex **9**; das Hauptprodukt der Reaktion ist $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wird keine Reaktion beobachtet. Das Dithietan **5b** dagegen reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zum Thioketenkomplex **13**. Dazu wird **5b** in Dichlormethan gelöst und mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei 20°C gerührt (Ausbeute an **13**: 20%). Versuche, durch den Einsatz anderer Eisencarbonylverbindungen ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{benzalacetone})$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{cycloocten})_2$) die Ausbeute zu erhöhen, schlugen fehl.

Das in **13** komplexierte Bis(ethoxycarbonyl)thioketen ist in freier Form nicht stabil. In freier Form ebenfalls instabil ist das unsubstituierte Thioketen, das von Werner an einem Rhodiumkomplex erzeugt wurde (durch Schwefelung eines Vinylidenkomplexes) [12]. Der Bau von **13** analog zum Komplex **9** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten. Strukturbeweisend ist hier vor allem das ^{13}C -NMR-Spektrum. Die beiden Ethoxycarbonylgruppen sind chemisch nicht äquivalent. Die Resonanz des terminalen C-Atoms des $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Systems erscheint bei 103.4 ppm, das Signal des mittleren C-Atoms bei 175.6 ppm. Damit werden fast die gleichen Werte wie bei **9** beobachtet (98.7 bzw. 171.4 ppm). Die zwei Resonanzen für die beiden chemisch nicht äquivalenten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen (209.5, 206.9 ppm) zeigen, daß der Komplex **13** genau wie **9** nicht fluktuierend ist.

Im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen weisen die IR-Spektren von **13** und **9** weitgehende Ähnlichkeit auf.



(12)



(13)

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{CF}_3)_2\text{CCS}]$ (**9**) *

Geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung der Substanz in Pentan auf 0° erhalten.

Kristalldaten. $\text{C}_{10}\text{F}_6\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}$; Kristallgröße $0.52 \times 0.47 \times 0.25 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/c$, a 1149.2(3), b 757.3(2), c 1736.8(5) pm, β $97.92(2)^\circ$, V $1497.1(7) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 2.102 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 21.6 cm^{-1} .

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 3388 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_o > 4\sigma(F_o)$]; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochro-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 53684, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Atomparameter von 9

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Fe(1)	0.71697(3)	0.51788(5)	0.83359(2)	0.0393(3)
Fe(2)	0.77859(4)	0.65960(5)	0.70798(2)	0.0437(4)
S	0.59529(6)	0.66434(11)	0.73996(4)	0.0500(7)
C(1)	0.7172(2)	0.7643(4)	0.7911(2)	0.041(2)
C(2)	0.7266(2)	0.7944(4)	0.8714(2)	0.042(2)
C(3)	0.8415(3)	0.8656(4)	0.9125(2)	0.052(3)
C(4)	0.6227(3)	0.8585(4)	0.9092(2)	0.053(3)
C(5)	0.7082(2)	0.3136(4)	0.7803(2)	0.046(3)
C(6)	0.6235(4)	0.4435(4)	0.9046(2)	0.065(4)
C(7)	0.8590(3)	0.4572(4)	0.8842(2)	0.055(3)
C(8)	0.7766(3)	0.4823(4)	0.6363(2)	0.058(3)
C(9)	0.7749(3)	0.8404(4)	0.6403(2)	0.058(3)
C(10)	0.9340(3)	0.6587(5)	0.7344(2)	0.061(3)
O(1)	0.7000(2)	0.1833(3)	0.7476(2)	0.061(2)
O(2)	0.5671(3)	0.3940(4)	0.9476(2)	0.112(4)
O(3)	0.9486(3)	0.4144(4)	0.9142(2)	0.089(4)
O(4)	0.7727(3)	0.3716(4)	0.5920(2)	0.085(3)
O(5)	0.7712(3)	0.9579(4)	0.5999(2)	0.086(4)
O(6)	1.0333(2)	0.6560(5)	0.7515(2)	0.092(4)
F(1)	0.8665(2)	0.8082(3)	0.9848(1)	0.076(2)
F(2)	0.9331(2)	0.8219(3)	0.8775(1)	0.079(3)
F(3)	0.8410(3)	1.0401(3)	0.9170(2)	0.094(3)
F(4)	0.6355(2)	0.8242(3)	0.9848(1)	0.078(2)
F(5)	0.6093(3)	1.0323(3)	0.9022(2)	0.100(3)
F(6)	0.5202(2)	0.7907(4)	0.8800(1)	0.082(3)

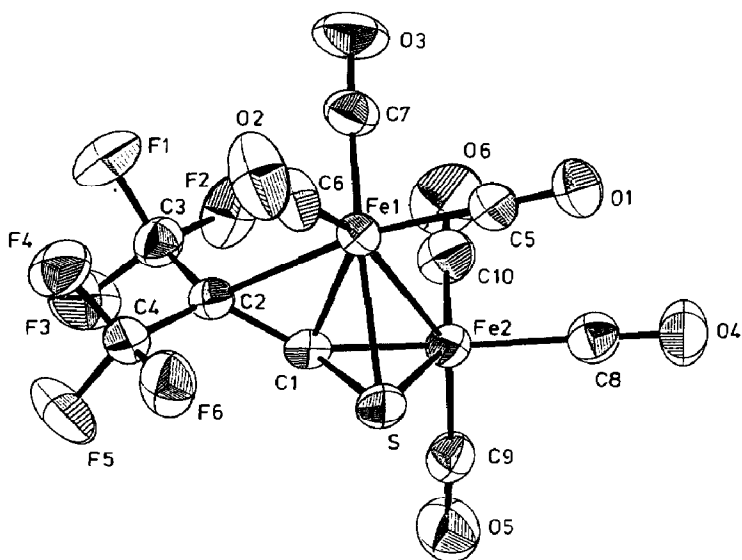


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von 9.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **9**

Fe(2)–Fe(1)	261.5(1)		
S–Fe(1)	228.1(1)	S–Fe(2)	225.2(1)
C(1)–Fe(1)	200.7(3)	C(1)–Fe(2)	186.8(3)
C(2)–Fe(1)	219.3(3)		
C(5)–Fe(1)	179.8(3)	C(8)–Fe(2)	182.9(4)
C(6)–Fe(1)	183.2(3)	C(9)–Fe(2)	180.1(3)
C(7)–Fe(1)	180.4(3)	C(10)–Fe(2)	178.2(3)
C(1)–S	172.7(3)	C(4)–C(2)	151.9(4)
C(2)–C(1)	140.4(4)		
C(3)–C(2)	151.1(4)	Fe–C(3/4)	132.5(3)
O(1)–C(5)	113.6(3)	O(4)–C(8)	113.4(4)
O(2)–C(6)	111.9(4)	O(5)–C(9)	113.1(4)
O(3)–C(7)	113.5(4)	O(6)–C(10)	113.9(4)
S–Fe(1)–Fe(2)	54.2(1)	S–F(2)–Fe(1)	55.3(1)
C(1)–Fe(1)–Fe(2)	45.3(1)	C(1)–Fe(2)–Fe(1)	49.9(1)
C(1)–Fe(1)–S	46.9(1)	C(1)–Fe(2)–S	49.9(1)
C(2)–Fe(1)–Fe(2)	81.3(1)		
C(2)–Fe(1)–C(1)	38.7(1)	C(1)–S–Fe(1)	58.2(1)
C(2)–Fe(1)–S	75.5(1)	C(1)–S–Fe(2)	54.1(1)
Fe(2)–C(1)–Fe(1)	84.8(1)	C(1)–C(2)–Fe(1)	63.5(2)
S–C(1)–Fe(1)	74.9(1)	C(3)–C(2)–Fe(1)	119.1(2)
S–C(1)–Fe(2)	77.5(1)	C(3)–C(2)–C(1)	118.0(3)
C(2)–C(1)–Fe(1)	77.8(2)	C(4)–C(2)–Fe(1)	115.1(2)
C(2)–C(1)–Fe(2)	148.4(2)	C(4)–C(2)–C(1)	121.6(2)
C(2)–C(1)–S	121.9(2)	C(4)–C(2)–C(3)	111.7(2)
O(1)–C(5)–Fe(1)	178.1(1)	O(4)–C(8)–Fe(2)	178.4(3)
O(2)–C(6)–Fe(1)	178.3(3)	O(5)–C(9)–Fe(2)	177.4(3)
O(3)–C(7)–Fe(1)	177.6(3)	O(6)–C(10)–Fe(2)	179.1(4)

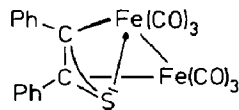
mator, $\theta/2\theta$ -Scan] im Bereich $5^\circ < 2\theta < 65^\circ$ gemessen. Das Phasenproblem wurden durch die Patterson-Methode gelöst (Programm SHELXS-86 [13]). Eine Differenz-Fourier-Synthese lieferte die Koordinaten der leichteren Atome. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt, dann wurden alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (abschließender R -Wert $R = 0.038$; $R_w = 0.040$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0005 \cdot F^2)^{-1}$) (Programm SHELX-76 [14]). Die Atomparameter sowie weitere Daten von **9** sind in Tab. 1 und Tab. 2 aufgelistet. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnummerierung [15].

Der Komplex **9** enthält einen verbrückenden Thioketenliganden, der als Sechselektronen-Donor fungiert. Das Eisenatom Fe(2) ist über eine σ -Bindung mit C(1) sowie über ein freies Elektronenpaar am Schwefel an das Thioketen gebunden, während das gewinkelte Heteroallensystem, bestehend aus S, C(1) und C(2), an Fe(1) fixiert ist. Diese Art der Koordination ist bei Thioketenkomplexen bisher nicht beobachtet worden, tritt aber bei zweikernigen Ketenenminkomplexen des Eisens auf (siehe **11**) [9]. Bei Verbindung **7** dagegen findet man keine Fe–C(2)-Bindung, offenbar verhindern hier die sterisch anspruchsvollen Alkylreste eine Annäherung des Eisenatoms an C(2). Die Bindungslänge C(2)–Fe(1) beträgt bei **9** 219.3(3) pm; deutlich längere und damit schwächere C(2)–Fe-Bindungen besitzen

die analog gebauten Keteniminkomplexe **11** (235.7(13) bis 245.2(5) pm). Diese zeigen deshalb in Lösung auch fluktuierendes Verhalten (bei dem beiden Eisena-tome abwechselnd in eine Bindungsbeziehung zu C(2) treten), während Komplex **9** starr ist.

Die Eisen–Eisen-Bindung ist mit 261.5(1) pm deutlich länger als bei **7** (251.8(2) pm [7]) und dem Keteniminkomplex **11a** (252.2(1) pm [9]). Das Allylsystem (Ebene S, C(1), C(2)) ist gegenüber der Fe–Fe-Bindung um 69.4° geneigt; für **11a** beträgt der entsprechende Wert 63.8°. Die Bindungslängen von C(1) zu den beiden Eisena-tomen [Fe(2)–C(1) 186.8(3), Fe(1)–C(1) 200.7(3) pm] stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von **11a** überein.

Durch die Koordination erfährt das im freien Liganden lineare C=C=S-System eine Abknickung von 121.9(2)°, die damit deutlich stärker ist als in **11a** (128.6(4)°) [9]. Die C(1)–C(2)-Bindung ist mit 140.4(3) pm naturgemäß länger als in den $\eta^2(\text{C,S})$ -koordinierten Thioketenkomplexen, die Länge der C(1)–S-Bindung (172.7(3) pm) liegt dagegen im Rahmen der dort üblicherweise gefundenen Werte. Die Abstände im CCS-Teil ähneln denen des Thioketocarbon-Komplexes **14**, der eben-falls ein an zwei Eisena-tome allylartig gebundenes CCS-System enthält [16].



(14)

Experimenteller Teil

Bis(trifluormethyl)thioketen und Tetra(ethoxycarbonyl)-2,4-dimethylen-1,3-di-thietan wurden nach [6] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325; NMR-Spektren: Bruker WP-80 bzw. AM-360; Röntgen: Syntex P2₁.

(a) Synthese von Bis[bis(trifluormethyl)thioketen]-tetracarbonyl-dicobalt (6)

Eine Lösung von 0.65 g (1.9 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 20 ml Hexan wird mit 1.5 g (7.7 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{CCS}$ versetzt, worauf sofort heftige CO-Entwicklung einsetzt. Nach wenigen Minuten ist eine dunkelgrüne Lösung entstanden. Es wird noch 1 h gerührt, dann filtriert und im Vakuum etwas eingeeengt. Danach läßt man das Produkt bei -35°C auskristallisieren.

Eigenschaften: Dunkelgrünes Kristallpulver, löslich in Hexan, Toluol und Chloroform, luftempfindlich; Ausbeute 0.7 g (60%); Schmp. 62°C .

IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2110m, 2093vs, 2076s, 2069m cm^{-1} . ^{19}F -NMR (CDCl_3): -63.6 , -66.4 (q, $^4J(\text{FF})$ 6 Hz) ppm. Analyse: Gef.: C, 23.8; $\text{C}_{12}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ (618.1) ber.: C, 23.3%.

(b) Synthese von [Bis(trifluormethyl)thioketen]-hexacarbonyl-dieisen (9) und Bis[bis(trifluormethyl)thioketen]-hexacarbonyl-dieisen (10)

In einer Bestrahlungsapparatur werden 3.5 ml (27 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 140 ml Hexan gelöst, mit 1.45 g (7.5 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{CCS}$ versetzt und 5 h lang mit einer 125

W Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Es entsteht eine dunkelrote Lösung. Lösungsmittel und überschüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 80 ml Pentan versetzt und filtriert. Es bleibt ein gelbes Pulver zurück (Komplex 10), das mit wenig Pentan gewaschen wird. Das Filtrat wird etwas eingengt und auf Trockeneis gestellt. Es fallen rotbraune Kristalle aus (Komplex 9), die nochmals aus Pentan umkristallisiert werden.

Komplex 9: Eigenschaften: Rotbraunes Kristallpulver, löslich in Hexan, Toluol, Ether, Dichlormethan, wenig luftempfindlich; Ausbeute 1.7 g (50%); Schmp. 74°C .

IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2099s, 2064vs, 2035s, 2030s, 2011m cm^{-1} . ^{19}F -NMR (CDCl_3): -61.8 (s) ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6): 208.1, 205.2 (CO); 171.4 (C(1)); 98.7 (sept, $^2J(\text{FC})$ 35 Hz) (C(2)); 132.3, 123.7 (q, $^1J(\text{FC})$ 280 Hz) (C(3/4)) ppm. Analyse: Gef.: C, 25.6; $\text{C}_{10}\text{F}_6\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}$ (473.9) ber.: C, 25.4%.

Komplex 10: Eigenschaften: Gelbes Kristallpulver, wenig löslich in Pentan, löslich in Toluol, Ether, Chloroform, wenig luftempfindlich; Ausbeute 0.24 g (10%).

IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2095s, 2054s, 2047s cm^{-1} . ^{19}F -NMR (CDCl_3): -62.7 , -64.6 (q, $^4J(\text{FF})$ 7 Hz) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3): 203.5, 203.3, 198.0 (CO); 186.7 (C(1)); 122.8 (sept, $^2J(\text{FC})$ 35 Hz) (C(2)); 121.9, 120.3 (q, $^1J(\text{FC})$ 275 Hz) (C(3/4)) ppm. Analyse: Gef.: C, 25.6; $\text{C}_{14}\text{F}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}$ (667.9) ber.: C, 25.2%.

(c) Synthese von [Bis(ethoxycarbonyl)thioketen]-hexacarbonyl-dieisen (13)

Eine Suspension von 15 g (41 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 150 ml Dichlormethan wird mit 3.9 g (9.7 mmol) $(\text{EtOOC})_2\text{CCSSCC}(\text{COOEt})_2$ versetzt und bei 20°C gerührt. Das Lösungsmittel beginnt sich schon nach kurzer Zeit rötlich zu färben und dunkelt immer stärker ab. Nach 30 h ist eine dunkle, trübe Lösung entstanden, die im Vakuum eingengt wird, wobei auch entstandenes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entfernt wird. Der Rückstand wird mehrfach mit Toluol extrahiert, dann wieder in Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von weiteren 15 g (41 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 30 h gerührt. Es wird wieder zur Trockne eingengt und extrahiert. Die vereinigten Toluolextrakte werden stark eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol läuft zunächst eine rote Zone von wenig $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$, danach das orangefarbene Produkt. Es wird aus Pentan umkristallisiert.

Eigenschaften: Feine, rotbraune Nadeln, löslich in Pentan, Toluol und Chloroform, temperaturempfindlich; Ausbeute 2.0 g (20%); Schmp. 46°C .

IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2089s, 2051vs, 2026s, 2018vs, 1998m cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6): 3.99, 3.91 (q, $^3J(\text{HH})$ 7.1 Hz, CH_2); 0.93, 0.88 (t, CH_3) ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6): 209.5, 206.9 (CO); 175.6 (C(1)); 103.4 (C(2)); 166.3, 165.9 (C(3/4)); 62.8, 62.6 (CH_2); 13.8 (2 CH_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 34.5; H, 2.3; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{S}$ (482.0) ber.: C, 34.9; H, 2.1%.

Dank

Wir danken Herrn Klaus Keller (Univ. Göttingen) für die Synthese einer Ausgangsverbindung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 J. Benecke und U. Behrens, *Journal of Organomet. Chem.*, 363 (1989) C15.
- 2 J. Benecke, R. Drews, U. Behrens, F. Edelmann, K. Keller und H.W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) C31.

- 3 M. Green, R.B.L. Osborn und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 944.
- 4 Komplex **1** läßt sich nach Lit. 3 oder in besserer Ausbeute (85%) durch Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit monomerem $(\text{CF}_3)_2\text{CCS}$ in Dichlormethan synthetisieren.
- 5 D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 93.
- 6 M.S. Raasch, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3470.
- 7 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 153; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 156.
- 8 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 153.
- 9 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 203 und 327 (1987) 85.
- 10 K. Seitz und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 351.
- 11 L. Capuano, P. Boschat, J. Müller, R. Zander, V. Schramm und E. Hädicke, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2058; L. Capuano, F. Braun, J. Lorenz, R. Zander und J. Bender, *Liebigs. Ann. Chem.*, (1981) 1361; K. Peseke und J.Q. Suarez, *Z. Chem.*, 21 (1981) 406.
- 12 H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981.
- 13 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- 14 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 15 C.K. Johnson, *ORTEPII*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Lab., Tennessee 1976.
- 16 G.N. Schrauzer, H.N. Rabinawik, J.A.K. Frank und I.C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 212.