

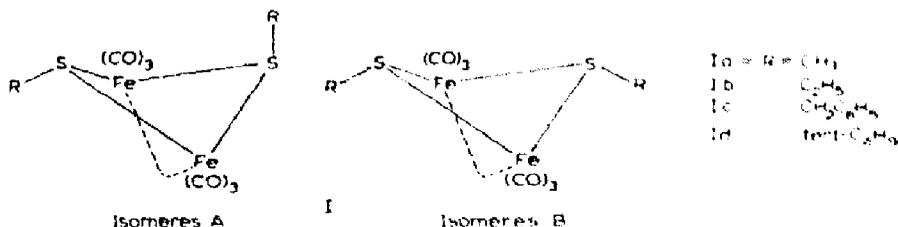
## NOTE

### Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Metallcarbonyl-Verbindungen. X.\* Untersuchung der Isomerieverhältnisse einiger Di- $\mu$ -mercapto-dieisen-hexacarbonyle

Die dimeren (Alkylmercapto)eisen-tricarbonyle, (I),  $[\text{RSFe}(\text{CO})_3]_2$ , deren erster Vertreter von Reihlen und Mitarb.<sup>2</sup> aufgefunden wurde, und die später durch Hieber und Mitarb.<sup>3,4</sup> eingehend untersucht wurden, enthalten nicht-planare drei-bindige Schwefelbrücken<sup>4,5,6</sup>. Die Molekülstruktur der  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  Verbindung (Ib) wurde von Dahl und Wei<sup>6</sup> durch Röntgenbeugung eindeutig als ein *anti*-Isomeres (A) bestimmt, obwohl im Falle  $\text{R}=\text{CH}_3$  (Ia) King<sup>5</sup> die Existenz zweier trennbarer Isomeren von *syn*- bzw. *anti*-Konformation beweisen konnte. Da wir im Laufe unserer früheren Untersuchungen im Zusammenhang mit der Herstellung von  $\text{Co}_2\text{FeS}(\text{CO})_9$ <sup>7</sup> den selben Fall für (Ib) beobachteten, schien es wünschenswert zu prüfen, ob diese beiden Isomeren auch mit anderen R-Gruppen auftreten können.

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (0.350 g, 0.695 mMol) wurde in *n*-Hexan-Lösung mit einem dreifachen Überschuß von Äthylmercaptan, Diäthyldisulfid, *tert*-Butylmercaptan, Di-*tert*-butyldisulfid, und Dibenzyldisulfid unter Sonnenlicht-Bestrahlung umgesetzt, das gebildete  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bzw. nicht umgesetztes Mercaptan samt dem Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und das Reaktionsprodukt an einer Silikagelsäule (Länge 140 cm,  $\varnothing$  15 mm) chromatographiert. Die mit *n*-Hexan (im Falle  $\text{R}=\text{benzyl}$  mit Benzol) eluierten Fraktionen wurden IR-spektroskopisch (in *n*-Hexanlösung) im Bereich der C-O-Valenzschwingungen untersucht.

Im Falle von  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  (Ib) und  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (Ic) konnte die Bildung von zwei Isomeren sowohl aus Mercaptan als auch aus Disulfid eindeutig festgestellt werden. Als erstes wird in beiden Fällen das von King<sup>5</sup> als "A" bezeichnete Isomere eluiert, dann folgt das King'sche Isomere "B". Das Mengenverhältnis A/B ist etwa 6 bis 10.



An Hand der Ergebnisse von Dahl und Wei<sup>6</sup> ist es bekannt, daß Isomer "A" einer *anti*-, und Isomer "B" einer *syn*-Konformation der Brücken-SR-Liganden entspricht.

Im Falle von  $\text{R}=\text{tert-C}_4\text{H}_9$  konnten wir in den Spektren der chromatographischen Fraktionen die Anwesenheit nur einer einzigen Verbindung,  $[\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{-SFe}(\text{CO})_3]_2$  (Id), nachweisen, unabhängig davon, ob die Reaktion mit Mercaptan

\* Für IX. Mitteilung, siehe Ref. 1.

oder Disulfid durchgeführt wurde. Die Lage und die Intensitätsverhältnisse der C–O Banden beweisen, daß sich in diesem Falle nur das Isomere "A" gebildet hat. (Das Spektrum des *rohen* Reaktionsproduktes weist zwei schwache Schultern auf, an Stellen, welche für ein Isomeres "B" charakteristisch wären, und zwar bei etwa 2066 und 2092  $\text{cm}^{-1}$ , diese Komponente konnte aber während der Chromatographie nicht gefaßt werden. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung auch dieses Isomeren, obzwar nur in untergeordneter Menge kann demzufolge nicht ausgeschlossen werden.)

Die chromatographisch getrennten Isomeren erwiesen sich bei Raumtemperatur auch in Lösung stabil, die Nachbildung des anderen Isomeren wurde in keinem Fall beobachtet.

Die C–O-Valenzschwingungsfrequenzen der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 1 nebst der früheren Literaturangaben aufgeführt. Die Spektren eines der Isomerenpaare sind in Fig. 1 auch graphisch wiedergegeben.

Es ist erwähnenswert, daß in der Reaktion mit Dibenzylsulfid erhebliche Mengen von  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ <sup>8,4,9</sup> und  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ <sup>8,10</sup> gebildet werden, als Folge einer desulfurierenden Wirkung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Eine ähnliche Entschweflungsreaktion von Benzylmercaptan mit Kobaltcarbonyl wurde schon früher beobachtet und mit der Resonanzstabilisierung des Benzylradikals erklärt<sup>11</sup>.

Qualitativen Versuchen nach bilden auch längerkettige n-Alkylmercaptane

TABELLE 1

C–O-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN EINIGER  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$ -VERBINDUNGEN

Verbindung	Lit.	Isomeres "A" (anti)	Isomeres "B" (syn)
(Ia) R = CH <sub>3</sub>	King <sup>5</sup>	2085	2075
		2050	2040
		2000	2000
			1995 (sh)
(Ib) R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Kettle und Orge <sup>12</sup>	2075	
		2037	
		2000	
		1991	
	Hieber und Beck <sup>4</sup>	2075	
		2038	
		2003	
		1992	
diese Arbeit <sup>a</sup>	2072	2069	
	2036	2036	
	2001	1996	
	1991	1989	
(Ic) R = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	diese Arbeit <sup>a</sup>	2073	2069
		2040	2040
		2005	2000
		1992	1990
(Id) R = tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	diese Arbeit <sup>a</sup>	2070	
		2034	
		2000	
		1998	

<sup>a</sup> Genauigkeit  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , n-Hexanlösung

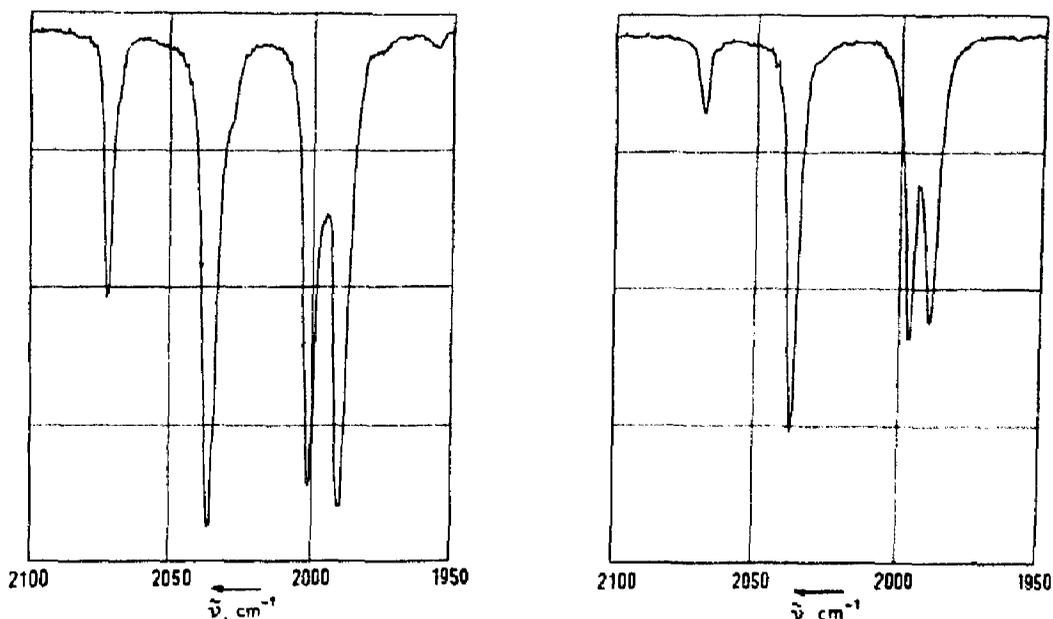


Fig. 1. IR-Spektren der Isomeren A (links) und B (rechts) von  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{SFe}(\text{CO})_2]_2$  (Ib) im C-O-Valenzschwingungsbereich (n-Hexanlösung).

und -disulfide, weiterhin auch Thiophenol zwei Isomere von (I). Demnach ist die Existenz von *syn*- und *anti*-Isomeren dieses Verbindungstyps als allgemein anzusehen, und Ausnahmen treten wahrscheinlich nur bei sterisch außergewöhnlichen Fällen, wie z.B. bei R = tert-butyl, auf.

#### Dank

Der Autor ist Herrn Prof. Dr. M. FREUND für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Z. TRÓCSÁNYI für die experimentelle Mitwirkung und Herrn Dr. L. MARKÓ für wertvolle Diskussionen zu Dank verbunden.

Ungarisches Erdöl und Erdgas  
Forschungsinstitut "MÁFKI",  
Veszprém (Ungarn)

G. BOR

- 1 G. BOR, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 343.
- 2 H. REIHLEN, A. GRUHL UND G. V. HESSLING, *Ann. Chem.*, 472 (1929) 270.
- 3 W. HIEBER UND P. SPACU, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 233 (1937) 253.
- 4 W. HIEBER UND W. BECK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 305 (1960) 265.
- 5 R. B. KING, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2460.
- 6 L. F. DAHL UND C. H. WEI, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 328.
- 7 S. A. KHATTAB, L. MARKÓ, G. BOR UND B. MARKÓ, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 373.
- 8 W. HIEBER UND J. GRUBER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 296 (1958) 91.
- 9 C. H. WEI UND L. F. DAHL, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1.
- 10 L. F. DAHL UND P. W. SUTTON, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1067.
- 11 E. KLUMPP, L. MARKÓ UND G. BOR, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 926.
- 12 S. F. A. KETTLE UND L. E. ORGEL, *J. Chem. Soc.*, (1960) 3890.

Eingegangen den 3. Juli 1967