

DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON TRICARBONYL[1,2 : 4–5- η - (1,1,1-TRICARBONYL-1-FERRA-2-THIA-4-CYCLOPENTEN-3-ON)]EISEN

K. HOFFMANN und E. WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D 2 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. August 1976)

Summary

The preparation and crystal structure of tricarbonyl[1,2 : 4–5- η -
 (1,1,1-tricarbonyl-1-ferra-2-thia-4-cyclopentene-3-one)]iron are described. The compound can be prepared by thermal reaction of thiomaleic anhydride with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in toluene (yield 6%). Crystal data: space group $C2/c$; $a = 11.651(11)$, $b = 7.112(7)$, $c = 29.653(32)$ Å, $\beta = 94.14(4)^\circ$; $Z = 8$. With 1491 reflections [$F_o > 3\sigma(F_o)$] the structure has been refined anisotropically (hydrogens isotropically) to $R = 0.053$.

In the complex the fragment $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$ is attached to $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ forming a ferra ring system. The organic moiety is σ -bonded (partial double bond; $\text{Fe}-\text{C}$ 1.94 Å) to one iron atom and π -bonded by the $\text{C}=\text{C}$ double bond to the other iron atom. Furthermore both iron atoms are σ -bonded to sulfur and linked by a partial double bond ($\text{Fe}-\text{Fe}$ 2.53 Å). IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectroscopic data are reported.

Zusammenfassung

Die Darstellung und Röntgenstruktur von Tricarbonyl[1,2 : 4–5- η -
 (1,1,1-tricarbonyl-1-ferra-2-thia-4-cyclopenten-3-on)]eisen werden beschrieben. Die Verbindung entsteht bei der thermischen Umsetzung von Thiomaleinsäureanhydrid mit Pentacarbonyleisen in Toluol (Ausbeute 6%). Kristalldaten: Raumgruppe $C2/c$; $a = 11.651(11)$, $b = 7.112(7)$, $c = 29.653(32)$ Å, $\beta = 94.14(4)^\circ$; $Z = 8$. Die Struktur wurde mit 1491 Reflexen [$F_o > 3\sigma(F_o)$] anisotrop (Wasserstoff-Atome isotrop) bis zu einem R -Wert von 0.053 verfeinert.

Im Komplex ist das Fragment $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$ an eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit unter Ausbildung eines Ferra-Ring-Systems fixiert. Die Koordination des organischen Restes erfolgt über eine σ -Bindung an ein Eisen-Atom (partieller Mehrfachbindungscharakter; $\text{Fe}-\text{C}$ 1.94 Å) und eine π -Bindung durch die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung an das zweite Eisen-Atom. Weiterhin liegt eine σ -gebundene Schwefelbrücke zwischen beiden Eisenatomen vor. Diese sind untereinander verbunden

(partielle Doppelbindung; Fe—Fe 2.53 Å). IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und massenspektroskopische Daten werden mitgeteilt.

Darstellung

Bei dem Versuch, Tetracarbonyl-ferra-3-cyclopenten-2,5-dion auf direktem Wege durch Desulfurierung von Thiomaleinsäureanhydrid mit Pentacarbonyl-eisen zu erhalten, fiel ein schwefelhaltiges Produkt in geringen Ausbeuten (6%) an. Auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse erwies sich die Substanz als Tricarbonyl[1,2 : 4-5- η -(1,1,1-tricarbonyl-1-ferra-2-thia-4-cyclopenten-3-on)]-eisen (Tabelle 1, Fig. 1).

Im Einklang hiermit stehen die Ergebnisse der IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektroskopie sowie der Elementaranalysen. Im Komplex liegt das an-

TABELLE 1

KRISTALLDATEN FÜR $\text{C}_2\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{SF}_2(\text{CO})_6$

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_7\text{S}$
Molekulargewicht	365.7 g mol^{-1}
Raumgruppe	$C2/c$
Linearer Absorptionskoeffizient	26.0 cm^{-1}
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	
Berechnete Dichte	1.97 g cm^{-3}
Moleküle/Zelle	8
Zellkonstanten a	
a	$11.651(11) \text{ \AA}$
b	$7.112(7) \text{ \AA}$
c	$29.653(32) \text{ \AA}$
β	$94.14(4)^\circ$
V	2450.9 \AA^3

a Messtemperatur 18°C ; Mo- $K\alpha$ $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$.

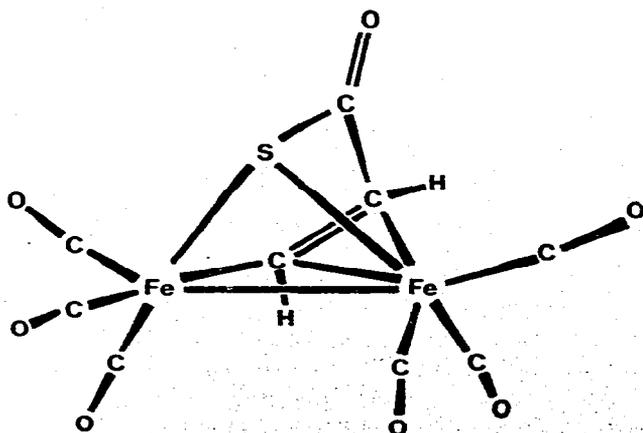


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{C}_2\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{SF}_2(\text{CO})_6$.

sonsten recht labile Thioacryloyl-Gerüst durch Komplexierung an zwei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten stabilisiert vor. Beide Eisenatome besitzen Edelgaskonfiguration. Eine ähnliche Struktur mit einem Ferra-Sechsring weist das Reaktionsprodukt aus 2-Methylthiophen und Dodecacarbonyltri Eisen auf, wie durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden konnte [1].

Die rotbraunen Kristalle sind relativ luftstabil, zersetzen sich jedoch in Lösung durch Spuren von Sauerstoff. Die Verbindung schmilzt unter Stickstoff unzer setzt, sublimiert im Vakuum und ist in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Röntgenstrukturuntersuchung

$\text{C}_2\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{SFe}_2(\text{CO})_6$ kristallisiert aus einer gesättigten n-Pentan-Lösung durch Abkühlen in Form würfelförmiger Kristalle. Vermessen wurde ein Kristall von $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$. Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergeben ein C-zentriertes monoklines Kristallsystem. Aus den Auslöschungen hkl : $h + k = 2n + 1$; $h0l$: $l = 2n + 1$; folgen die Raumgruppen $C2/c$ oder Cc . Statistische Betrachtungen mit dem Programmsystem MULTAN 74 [2] sprachen für die zentrische Raumgruppe. In Tabelle 1 sind die wesentlichen Kristalldaten zusammengefasst.

Der Kristall wurde von $\theta = 2^\circ$ bis zu einem maximalen Beugungswinkel $\theta = 25^\circ$ wie bereits beschrieben [3] vermessen und die Daten analog reduziert. Dabei blieben 1491 symmetrieunabhängige Reflexe [$F_o > 3\sigma(F_o)$] übrig. Eine Absorptionskorrektur unterblieb ($\mu R = 0.4$).

Das Phasenproblem wurde mit direkten Methoden gelöst. Benutzt wurde das

TABELLE 2
ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.69549(12)	0.10276(19)	0.34459(4)
Fe(2)	0.64374(12)	0.92064(20)	0.41364(4)
S(1)	0.5156(2)	0.0910(4)	0.3714(1)
C(11)	0.7418(7)	0.2741(15)	0.3850(3)
O(11)	0.7724(8)	0.3909(11)	0.4099(3)
C(22)	0.8418(10)	0.0473(15)	0.3320(3)
O(22)	0.9303(7)	0.0122(11)	0.3242(3)
C(33)	0.6606(9)	0.2551(17)	0.2957(4)
O(33)	0.6458(8)	0.3504(14)	0.2657(3)
C(44)	0.7763(10)	0.8297(14)	0.4400(3)
O(44)	0.8548(7)	0.7704(12)	0.4581(3)
C(55)	0.6243(11)	0.0738(16)	0.4620(3)
O(55)	0.6135(9)	0.1658(14)	0.4921(3)
C(66)	0.5596(8)	0.7228(17)	0.4284(3)
O(66)	0.5073(8)	0.5962(13)	0.4358(3)
C(1)	0.6770(11)	0.8151(14)	0.3556(3)
C(2)	0.6104(7)	0.8562(15)	0.3160(3)
C(3)	0.4991(8)	0.9503(16)	0.3204(3)
O(3)	0.4145(7)	0.9541(14)	0.2941(3)
H(1)	0.755(8)	0.726(13)	0.353(3)
H(2)	0.626(6)	0.812(10)	0.282(2)

TABELLE 3

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN ($\times 10^{-4}$)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	53(1)	133(3)	7(0)	-10(2)	1(0)	5(1)
Fe(2)	56(1)	144(3)	7(0)	-9(2)	2(0)	5(1)
S(1)	53(2)	197(6)	10(0)	4(3)	2(1)	7(1)
C(11)	30(7)	202(25)	12(1)	-9(11)	-1(3)	7(5)
O(11)	122(9)	182(18)	17(1)	-33(12)	2(3)	-14(4)
C(22)	104(12)	155(23)	9(1)	-39(14)	9(3)	-7(5)
O(22)	66(7)	230(20)	20(1)	1(10)	14(3)	-5(4)
C(33)	43(8)	281(31)	13(2)	6(14)	2(3)	14(6)
O(33)	107(9)	418(31)	17(1)	-10(14)	-3(3)	54(6)
C(44)	92(10)	141(21)	7(1)	-31(13)	2(3)	4(4)
O(44)	77(7)	269(22)	14(1)	9(11)	-9(2)	13(4)
C(55)	136(14)	200(27)	7(1)	-6(16)	2(3)	6(5)
O(55)	176(12)	326(27)	11(1)	30(15)	6(3)	-18(5)
C(66)	39(8)	263(30)	11(1)	12(13)	3(3)	2(5)
O(66)	131(10)	254(23)	21(2)	-92(13)	12(3)	11(5)
C(1)	117(12)	107(20)	10(1)	-25(13)	11(3)	0(4)
C(2)	28(7)	228(26)	10(1)	-21(11)	-3(2)	3(5)
C(3)	51(8)	248(28)	10(1)	-40(13)	-5(3)	13(5)
O(3)	94(8)	372(27)	12(1)	-44(13)	-11(2)	9(4)

TABELLE 4

ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	B
H(1)	0.9(20)
H(2)	0(1)

TABELLE 5

INTERATOMARE ABSTÄNDE MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Fe(1)—S(1)	2.297(3)	Fe(2)—S(1)	2.236(3)
Fe(1)—Fe(2)	2.532(3)		
Fe(1)—C(11)	1.765(10)	C(11)—O(11)	1.152(13)
Fe(1)—C(22)	1.815(12)	C(22)—O(22)	1.102(14)
Fe(1)—C(33)	1.832(11)	C(33)—O(33)	1.121(15)
Fe(2)—C(44)	1.800(11)	C(44)—O(44)	1.111(13)
Fe(2)—C(55)	1.827(10)	C(55)—O(55)	1.122(13)
Fe(2)—C(66)	1.787(11)	C(66)—O(66)	1.118(14)
Fe(1)—C(1)	2.085(10)	Fe(1)—C(2)	2.158(10)
Fe(2)—C(1)	1.943(10)		
C(1)—C(2)	1.390(14)	C(1)—H(1)	1.12(9)
C(2)—C(3)	1.474(13)	C(2)—H(2)	1.09(7)
C(3)—S(1)	1.811(11)	C(3)—O(3)	1.214(12)

TABELLE 6
WINKEL MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atome	Winkel (°)
C(11)—Fe(1)—C(22)	92.5(5)
C(22)—Fe(1)—C(33)	97.1(6)
C(33)—Fe(1)—C(11)	99.7(5)
Fe(1)—C(11)—O(11)	177.3(10)
Fe(1)—C(22)—O(22)	179.4(11)
Fe(1)—C(33)—O(33)	176.0(11)
C(44)—Fe(2)—C(55)	91.5(5)
C(55)—Fe(2)—C(66)	100.2(6)
C(66)—Fe(2)—C(44)	94.6(5)
Fe(2)—C(44)—O(44)	176.2(10)
Fe(2)—C(55)—O(55)	178.8(12)
Fe(2)—C(66)—O(66)	177.2(11)
C(1)—Fe(1)—C(2)	38.2(5)
C(1)—Fe(2)—S(1)	83.2(4)
C(1)—Fe(1)—Fe(2)	48.6(4)
C(2)—Fe(1)—Fe(2)	76.9(3)
C(1)—Fe(1)—S(1)	78.6(4)
C(2)—Fe(1)—S(1)	72.6(3)
Fe(2)—Fe(1)—S(1)	54.9(1)
Fe(1)—Fe(2)—S(1)	57.2(1)
Fe(1)—S(1)—Fe(2)	67.9(1)
Fe(1)—S(1)—C(3)	77.0(4)
Fe(2)—S(1)—C(3)	101.2(4)
S(1)—C(3)—C(2)	106.6(8)
S(1)—C(3)—O(3)	123.9(9)
C(3)—C(2)—C(1)	117.4(10)
O(3)—C(3)—C(2)	129.2(11)
C(2)—C(1)—Fe(2)	77.8(5)
C(3)—C(2)—H(2)	115(4)
H(2)—C(2)—C(1)	127(4)
C(2)—C(1)—H(1)	119(5)
H(1)—C(1)—Fe(2)	119(5)

Programmsystem MULTAN 74 [2], das die Koordinaten der zwei Eisenatome, des Schwefels und einer terminalen CO-Gruppe lieferte. Die restlichen Atomlagen wurden durch dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthesen (Programm FOUR [4]) bestimmt. Verfeinerungsrechnungen der Koordinaten und Temperaturfaktoren (Programm ORXFLS3 [5]) mit 1491 Reflexen ergaben einen *R*-Wert von 0.053.

Beschreibung der Struktur

In den Tabellen 2–7 sind die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome, interatomaren Abstände, Winkel und besten Ebenen aufgeführt. Die Ermittlung der besten Ebenen erfolgte mit dem Programm TUMEB [6], die der Abstände und Winkel mit ABWI [7]. Die Molekül- und Kristallstruktur sind in Fig. 2 und 3 mittels ORTEP [8] dargestellt; Fig. 4 zeigt die Bindungslängen im Molekül. Das Molekül besitzt nur C_1 -Symmetrie und stellt daher die asymmetrische Einheit dar.

TABELLE 7. GLEICHUNGEN DER LSQ-EBENEN, ABWEICHUNGEN ($\text{\AA} \times 10^{-3}$) DER ATOME VON DEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Die Gleichungen beziehen sich auf ein orthogonales Koordinatensystem x', y', z' , wobei x' parallel zu a , y' in der ab -Ebene und z' parallel zu c^* liegen.

Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert.

(I) $-0.4903 x' - 0.8528 y' + 0.1795 z' + 0.9901 = 0$

(II) $-0.6476 x' - 0.7288 y' + 0.2225 z' + 1.2782 = 0$

(III) $-0.0165 x' - 0.3660 y' + 0.9305 z' - 0.0814 = 0$

I		II		III	
Fe(2)	-24*	C(11)	0*	C(44)	0*
C(1)	57*	C(22)	0*	C(55)	0*
C(2)	-63*	C(33)	0*	C(66)	0*
C(3)	30*				
Fe(1)	-1863	Fe(1)	916	Fe(2)	-937
S(1)	-594	O(11)	-637	O(44)	640
O(3)	322	O(22)	-548	O(55)	593
C(11)	-2911	O(33)	-621	O(66)	546
C(22)	-2442	Fe(2)	2801	Fe(1)	-3323
C(33)	-2899	S(1)	2548	S(1)	-2519
C(44)	-62	C(1)	2634	C(1)	-2269
C(55)	-535	C(2)	2609	C(2)	-3453
C(66)	1751	C(3)	2996	C(3)	-3554
H(1)	135	O(3)	3404		
H(2)	-101	H(1)	2486		
		H(2)	2448		

$\chi^2 = 16.1$; $p < 0.01$

Eine Ebene liegt nicht vor

Winkel zwischen den Ebenen in Grad:

I-II 11.8

I-III 60.8

II-III 61.0

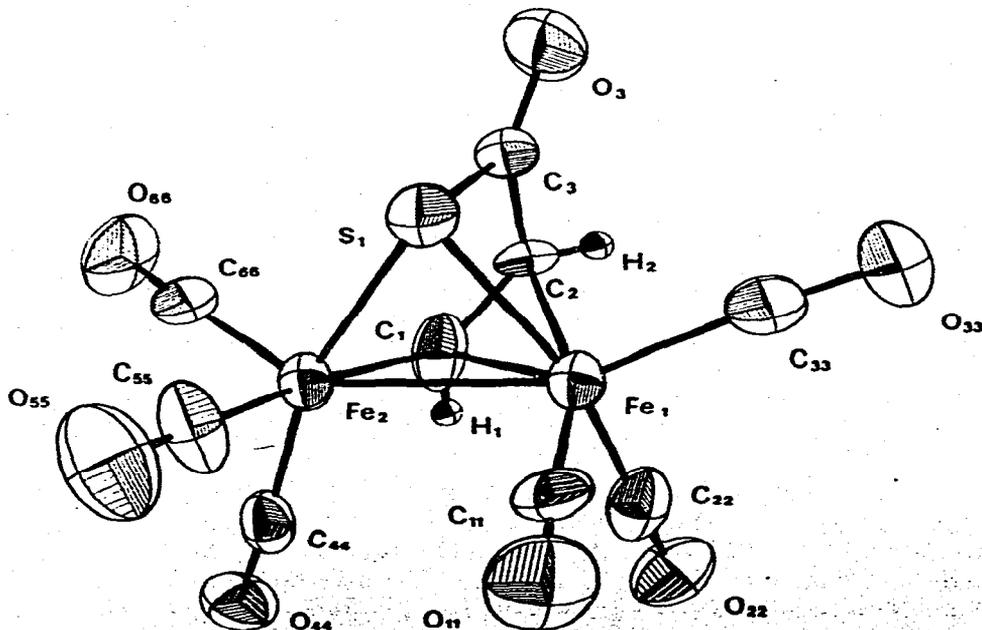


Fig. 2. Molekülstruktur von $C_2H_2COSFe_2(CO)_6$. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

1.21 Å ist üblich in Keto-Gruppen (z.B. 1.21 Å in Maleinsäureanhydrid). Für eine Aussage über die Bindungsordnung ist er jedoch ungeeignet, da signifikante Längenänderungen kaum beobachtet werden. Mit 1.47 Å ist die Entfernung des Keto-C-Atoms von C(2) der C—C-Einfachbindung in konjugierten Systemen vergleichbar, der etwa 15% Doppelbindungsanteil zugeordnet werden. Ob die Delokalisierung auch zum Schwefel hin fortgesetzt wird, ist nicht mit Sicherheit festzustellen.

Der Abstand C(3)—S(1) mit 1.81(1) Å spricht eigentlich gegen eine derartige Annahme. Im Tri- μ -methylmercaptohexacarbonyldieisen(II)-tetrakis(*cis*-1,2-di-(perfluoromethyl)ethylen-1,2-dithiolato)dieisen [9] betragen die S—C(sp^3)-Abstände 1.84(1) und 1.85(1) Å. Nimmt man bei der Keto-Gruppe ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom an, so stimmt der beobachtete, etwas kürzere Wert hiermit gut überein, während die stark konjugierten S—C-Bindungen in oben zitiertem System mit 1.72(1) Å beträchtlich kürzer sind. Dagegen ist eine starke Delokalisierung der π -Elektronen über C(2), C(1) zum Fe(2)-Atom hin festzustellen. Die Fe—C-Bindung weist mit 1.94(1) Å eindeutig Mehrfachbindungscharakter auf, wie der Vergleich mit der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von 2.12 Å [10] zeigt. Erklären lässt sich diese Bindungsverkürzung durch Überlappung von besetzten *d*-Metallorbitalen mit leeren antibindenden Molekülorbitalen des organischen Liganden. Aus dieser Elektronenrückgabe sollte eine zusätzliche Verlängerung der an Fe(1) koordinierten olefinischen Doppelbindung resultieren. Die beiden olefinischen C-Atome haben jedoch einen Abstand wie in anderen Olefinkomplexen (C—C 1.39 Å; im Tetracarbonyl(η -*cis*-2,3-dicarbomethoxymethylencyclopropan)eisen 1.40 Å [11]). Folglich muss die Rückbindung vom Fe(1) in die π^* -Orbitale des Ringsystems geringer als üblich sein; dies kann auch die relativ grossen Abstände C(1)—Fe(1) und C(2)—Fe(1) mit 2.09(1) und 2.16(1) Å erklären. Die entsprechenden Abstände im genannten (*cis*-FEIST-Ester)Fe(CO)₄ [11] betragen nur 2.02(1) und 2.09(1) Å.

Das Eisen-Carbonyl-System

Im Einklang mit der relativ geringen Rückbindung von Fe(1) zu den beiden olefinischen C-Atomen C(1) und C(2) stehen die Beobachtungen im Carbonyl-system. Während alle Fe—C—O-Bindungen keine signifikante Abweichung von der Linearität aufweisen (mittlerer Winkel 177.5(10)°), bestehen signifikante Fe—C-Längeunterschiede bei den CO-Gruppen des Eisen-Atoms Fe(1). Die der C=C-Doppelbindung im Ring ungefähr gegenüber liegende Fe(1)—C(11)-Bindung ist erheblich kürzer (1.77(1) Å) als der Mittelwert aller Carbonylgruppen (1.81(1) Å). Dies spricht für eine stärkere Rückbindung zu der CO-Gruppe (11) in Übereinstimmung mit der eingangs erwähnten schwächeren Rückbindung zur C=C-Doppelbindung.

Die Eisen-Schwefel-Bindung

Die Metall-Schwefel-Bindung ist nicht unabhängig von der Metall-Metall-Bindung zu beschreiben. So findet sich der Winkel Fe(1)—S(1)—Fe(2) von 67.9° auch in anderen schwefelverbrückten Komplexen mit Fe—Fe-Bindung und korreliert mit valenztheoretischen Betrachtungen am Bis(tricarbonyl-ethylthioeisen) [12]. Dabei wird von Fe—S-Einfachbindungen ausgegangen (2.26 Å); die gleichen Längen werden im hier behandelten Komplex im Mittel (2.27 Å) gefunden.

TABELLE 8
IR-DATEN

Substanz	Wellenzahl (cm ⁻¹) ^a	Phase
C ₂ H ₂ C(O)SFe ₂ (CO) ₆	2091 2058 2042 2020 2005 1709.5 ^b	Et ₂ O
C ₂ H ₂ C(O)SFe ₂ (CO) ₆	2091 2058 2042.5 2025 2020 2006	n-Hexan
C ₂ H ₂ C(O)SFe ₂ (CO) ₆	2095 2060 2028 2019 2005 1992 1688 ^b	KBr

^a $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. ^b $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Der Eisen—Eisen-Abstand (2.53 Å) ist deutlich kürzer als die Summe der Einfachbindungsradien [10]. Der hieraus abzuleitende Mehrfachbindungsanteil kann durch eine Elektronendelokalisierung im konjugierten Ringsystem [Fe(2)—C(1)—C(2)—Fe(1)—Fe(2)] erklärt werden.

Spektren

IR-Spektren

Das IR-Spektrum zeigt die auf Grund der C₁-Symmetrie zu erwartenden sechs Banden für terminale CO-Gruppen sowohl in Lösung (in Ether fallen zwei Banden zusammen) als auch in fester Form. Die Lage der Banden ist unabhängig vom Lösungsmittel. Die in n-Hexan nicht beobachtete Keto-Absorption beruht mit grosser Wahrscheinlichkeit auf einer zu geringen Konzentration der untersuchten Lösung. In Tabelle 8 sind die Daten zusammengefasst.

¹H-NMR-Spektrum

Das Spektrum (vgl. Tabelle 9) zeigt das typische Muster eines AX-Systems; es treten zwei Dubletts bei δ 4.47 und 7.71 ppm auf. Die vicinale Kopplungskonstante ³J_{Cis} hat eine Grösse von 6.7 Hz. Das Dublett bei tieferem Feld ist mit Sicherheit dem H(2)-Proton zuzuordnen, da hier der entschirmende Einfluss der Keto-Gruppe zum Tragen kommt. Im Gegensatz zu anderen Olefin—Eisen—Carbonyl-Komplexen liegen die Resonanzen jedoch bei relativ tiefem Feld (z.B. (Acrolein)Fe(CO)₄, δ 3.03, 2.99 und 3.95 ppm [13]). Verantwortlich wird hier ein für aromatische Verbindungen charakteristischer induzierter Ringstrom sein,

TABELLE 9
¹H-NMR-DATEN

Substanz	Resonanzen	δ (ppm) ^a	Lösungsmittel	Temperatur
C ₂ H ₂ C(O)SFe ₂ (CO) ₆	4.47 ^b	7.71 ^b	C ₆ D ₆	30°C

^a Interner Standard TMS (δ 0 ppm). ^b PFT-Spektrum, Messfrequenz 270 MHz (Bruker WH-270).

TABELLE 10
¹³C-NMR-DATEN

Substanz	Resonanzen	δ (ppm) ^a	Lösungsmittel	Temperatur
C ₂ H ₂ C(O)SF ₂ (CO) ₆	209.8 ^b 163.2 ^b	189.3 ^b 87.6 ^b 77.2 ^b	CDCl ₃	30°C

^a Interner Standard TMS (δ 0 ppm). ^b PFT-Spektrum, Messfrequenz 67.89 MHz (Bruker WH-270).

verursacht durch die starke Elektronenrückgabe von Eisenatom Fe(2) über C(1)—C(2) zum Eisenatom Fe(1) und von dort wieder zum Fe(2).

¹³C-NMR-Spektrum

Bedingt durch die unterschiedliche Umgebung der Eisenatome sind für die Carbonylliganden am Eisen zwei Signale zu erwarten. Diese werden bei δ 209.8 und 189.3 ppm beobachtet (vgl. Tabelle 10). Für die Keto-Gruppe findet sich bei δ 163.2 ppm ein Signal.

Die beiden olefinischen Kohlenstoff-Atome führen zu Resonanzen bei δ 87.6 und 77.2 ppm. Dabei liegt das am Eisen Fe(2) gebundene C-Atom C(1) mit grosser Wahrscheinlichkeit bei tieferem Feld, verursacht durch die β-Stellung zur Keto-Gruppe und den induktiven Effekt der Metall—Carbonyl-Gruppierung.

Massenspektrum

Neben einem Molekülpeak zeigt das Massenspektrum (Tabelle 11) ein nahe liegendes Fragmentierungsmuster. Die stärksten Peaks liegen bei *m/e* 28 (CO) und *m/e* 32 (S). Nach sukzessiver Abspaltung der terminalen CO-Gruppen wird aus dem an Eisen gebundenen Liganden die Keto-Gruppe eliminiert; dies könnte auch eine Erklärung für die leichte Abgabe der Keto-Gruppe aus dem Thiomaleinsäureanhydrid sein.

TABELLE 11
 ISOTOPENBEREINIGTES 70 eV-MASSENSPEKTRUM^a

Es sind nur die Massenzahlen mit einer Intensität grösser 1 (relativ zum Basispeak bei *m/e* 28) aufgeführt.

<i>m/e</i>	Intensität (%)	Fragment-Ion ^a
366	2	C ₃ H ₂ OSFe ₂ (CO) ₆
338	2	C ₃ H ₂ OSFe ₂ (CO) ₅
282	2	C ₃ H ₂ OSFe ₂ (CO) ₃
226	2	C ₃ H ₂ OSFe ₂ (CO)
198	4	C ₃ H ₂ OSFe ₂
170	4	C ₂ H ₂ SFe ₂
144	4	Fe ₂ S
56	3	Fe
32	15	S
28	100	CO
26	6	C ₂ H ₂
24	2	C ₂

^a Quellentemperatur 250°C (Varian CH-7), Proben temperatur 20°C.

Nachfolgend spaltet Acetylen ab, wie die restlichen Fragment-Ionen Fe_2S^+ und Fe^+ beweisen.

Allerdings sind auch andere Zuordnungen von Massenzahlen und Ionen denkbar, da die Massenzahlen von Fe (56) und CO (28) gerade im Verhältnis 2 : 1 stehen.

Experimentelles

Folgende Operationen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt: Zu einer Lösung von 5.52 g (27.5 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 60 ml Toluol wurden 800 mg (7 mmol) Thiomaleinsäureanhydrid zugefügt und die Mischung 25 h am Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wurde die rotbraune Lösung über eine G3-Glasfritte filtriert. Es wurden 1.14 g (20.5 mmol) Fe-Pulver als schwarzer Rückstand erhalten, Eisensulfid konnte darin nicht nachgewiesen werden. Das Filtrat wurde eingedampft, zurück blieben 190 mg eines rotbraunen Kristallbreis, der aus n-Pentan umkristallisiert wurde. Ausbeute: 150 mg (5.8% d.Th., bezogen auf Thiomaleinsäureanhydrid).

Eigenschaften: rotbraune, quaderförmige Kristalle, die kurze Zeit luftstabil sind. In Lösung zersetzt sich die Verbindung in Gegenwart von Sauerstoffspuren schnell. Gut löslich in Pentan, Hexan, Benzol, Toluol und Chloroform. Sublimiert bei $40\text{--}50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. Schmelzpunkt: 112°C (unzersetzt). Analyse: Gef.: C, 29.5; H, 0.6; Fe, 30.5; O, 31.0; S, 8.6. $\text{C}_9\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_7\text{S}$ ber.: C, 29.6; H, 0.6; Fe, 30.5; O, 30.6; S, 8.8%; Molmasse 366.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristall-Diffraktometers, Herrn Dr. J. Kopf für die Vermessung des Einkristalls, dem Fond der Chemischen Industrie für Sachmittel und der BASF für Spenden von Pentacarbonyleisen.

Literatur

- 1 P. Hübener und E. Weiss, unveröff. Ergebnisse, Universität Hamburg.
- 2 Modifiziertes Programmsystem MULTAN 74 nach G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A*, **27** (1971) 368, von P. Main, M.M. Woolfson und L. Lessinger, University of York, England, und G. Germain und J.-P. Declercq, Université de Louvain, Belgien.
- 3 U. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, **107** (1976) 103.
- 4 J. Kopf, Universität Hamburg, 1973 (unveröff. Programm).
- 5 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, ORXFLS3, A FORTRAN Crystallographic Least-squares Program, Oak Ridge National Laboratory, 1971.
- 6 G. Huttner und S. Schelle, Universität München (unveröff. Programm).
- 7 U. Behrens und K. Hoffmann, Universität Hamburg, 1973 (unveröff. Programm).
- 8 C.K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge, 1965.
- 9 A.J. Schultz und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 518.
- 10 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) 237.
- 11 T.H. Whitesides, E.W. Slaven und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1895.
- 12 L.F. Dahl und C.H. Wei, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 328.
- 13 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster und H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, **46** (1963) 288.