

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON TRICARBONYL(η^4 -3,4-DIMETHYL-THIOPHEN-1,1-DIOXID)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

A single-crystal X-ray diffraction study of tricarbonyl(η^4 -3,4-dimethylthiophene-1,1-dioxide)iron has been made. Crystal data: space group $P4_12_12$; $a = b = 9.307(2)$, $c = 25.462(5)$ Å; $Z = 8$. With 950 reflections [$F_o > 3\sigma(F_o)$] the structure has been refined anisotropically (hydrogens isotropically) to $R = 0.026$.

In the compound 3,4-dimethylthiophene-1,1-dioxide is coordinated to iron by its diene system analogous to (butadiene)Fe(CO)₃. The sulfur atom is out-of-plane of the butadiene system (26.9°). This fact can be explained by intramolecular repulsion and by coordination effects. The three CO groups are directed towards the centres of greatest electron density in the ring. Hence one CO and the SO₂ group are in eclipsed conformation with a slight deformation due to O—O repulsion of both groups. IR, ¹H NMR, and ¹³C NMR data are reported.

Zusammenfassung

Es wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung am Tricarbonyl(η^4 -3,4-dimethylthiophen-1,1-dioxid)eisen durchgeführt. Kristalldaten: Raumgruppe $P4_12_12$; $a = b = 9.307(2)$, $c = 25.462(5)$ Å; $Z = 8$. Die Struktur wurde mit 950 Reflexen [$F_o > 3\sigma(F_o)$] anisotrop (Wasserstoffatome isotrop) bis zu einem R -Wert von 0.026 verfeinert.

Im Komplex ist der Ligand 3,4-Dimethylthiophen-1,1-dioxid durch sein Diensystem analog dem Butadien an eine Fe(CO)₃-Gruppe gebunden. Das S-Atom ist stark aus der Ebene des Butadien-Systems herausgehoben (26.9°); dieser Befund wird durch intramolekulare Abstoßung und Koordinationseffekte erklärt. Die drei CO-Gruppen weisen in ihrer Verlängerung auf die Zentren grösster Elektronendichte im Ring. Somit sind eine CO- und die SO₂-Gruppe in verdeckter (eclipsed) Konformation. Eine geringfügige Abweichung hiervon beruht auf der O—O-Abstoßung der beiden Gruppen. IR, ¹H-NMR und ¹³C-NMR Daten werden angegeben.

Einführung

Tricarbonyl(η^4 -3,4-dimethyl-thiophen-1,1-dioxid)eisen entsteht durch direkte Umsetzung des Liganden mit Pentacarbonyleisen im Bombenrohr [1]; weitere Verbindungen wurden durch photochemische Synthese erhalten [2]. Bei dem Komplex handelt es sich um eine metallorganische Modells substanz mit einfach gebautem cyclischen Liganden, die durch Röntgenstrukturanalyse und spektroskopische Methoden näher charakterisiert werden sollte.

Experimentelles

Die Verbindung kristallisiert aus einer gesättigten Lösung in Benzol/n-Hexan (1 : 3) beim Abkühlen in kleinen, gelben Rauten. Vermessen wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$. Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergeben ein tetragonales Kristallsystem. Auf Grund der Auslöschungsbedingungen : $00l$: anwesend nur mit $l = 4n$; $h00$: anwesend mit $h = 2n$; standen die Raumgruppen $P4_12_12$ und $P4_32_12$ zur Auswahl. Da die Friedel-Paare bei der Datenreduktion gemittelt wurden, fiel eine willkürliche Entscheidung für $P4_12_12$. Die Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet. 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 wurden 950 symmetrieunabhängige Reflexe [$F_o > 3\sigma(F_o)$] erhalten. Eine Absorptionskorrektur unterblieb wegen des kleinen μR von 0.3.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Atomlagen (ausser Wasserstoff) wurden über dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen (Programm FOUR [4]) ermittelt. Verfeinerungsrechnungen der Koordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren (Programm ORXFLS3 [5]) mit 950 Reflexen ergaben einen R -Wert von 0.037. Anschliessend wurden die Wasserstofflagen einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und

TABELLE 1
KRISTALLDATEN FÜR $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_8\text{FeO}_5\text{S}$
Molekulargewicht	284.1 g mol^{-1}
Raumgruppe	$P4_12_12$
Linearer Absorptionskoeffizient	16.6 cm^{-1}
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	
Berechnete Dichte	1.68 g cm^{-3}
Gemessene Dichte	1.72 g cm^{-3} ($\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$)
Moleküle/Zelle	8
Zellkonstanten ^a	
<i>a</i>	$9.307(2) \text{ \AA}$
<i>b</i>	$9.307(2) \text{ \AA}$
<i>c</i>	$25.462(5) \text{ \AA}$
<i>V</i>	2225.7 \AA^3

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

isotrop verfeinert. Der abschliessende *R*-Wert betrug 0.026. Das Molekül weist keine höhere Symmetrie auf und stellt damit die asymmetrische Einheit dar.

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. 1 und 2 mittels ORTEP [8] dargestellt; Fig. 3 gibt eine Übersicht über die Bindungslängen im Molekül.

Nach den Ergebnissen der Strukturuntersuchung liegt ein typischer Diolefin-Komplex vor. Die vier C-Atome des Rings bilden eine Ebene; sie haben im Mittel gleiche Abstände zueinander (1.424(4) Å) und sind äquidistant zum Eisenatom (2.068(2) Å).

Sehr stark abgelenkt aus der Ebene des Butadien-Systems ist die SO₂-Gruppe. Die S–C-Bindungen schliessen mit ihren Projektionen auf die beste Ebene der vier Kohlenstoffatome einen Winkel von 26.9° ein; er ist wesentlich grösser als im Tetracarbonyl(benzo[*b*]thiophen-1,1-dioxid)eisen (6.6°) [9]. Dieser Tatbestand kann durch zwei einander ergänzende Effekte erklärt werden: einerseits durch intramolekulare Abstoßung zwischen dem Sauerstoff O(2) der Dioxid-Gruppe und dem Carbonylsauerstoff O(5) (Abstand O(2)—O(5) 3.14 Å), andererseits durch Koordination des Dien-Systems an das Eisen-Atom. Dabei

TABELLE 2
ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.20821(6)	0.18457(6)	0.23243(2)
C(5)	0.0306(5)	0.2031(6)	0.2051(2)
O(5)	0.9197(4)	0.2114(5)	0.1869(2)
C(6)	0.1645(6)	0.1376(6)	0.2989(2)
O(6)	0.1397(5)	0.1096(6)	0.3415(1)
C(7)	0.2346(5)	0.0001(5)	0.2138(2)
O(7)	0.2550(5)	0.8857(4)	0.2020(1)
S(1)	0.2557(1)	0.4509(1)	0.1850(1)
O(1)	0.3619(4)	0.5582(4)	0.1710(1)
O(2)	0.1108(4)	0.4850(4)	0.1686(1)
C(1)	0.2648(5)	0.3942(5)	0.2508(2)
H(1)	0.241(5)	0.455(5)	0.275(2)
C(2)	0.3851(4)	0.3011(4)	0.2556(2)
C(22)	0.4708(6)	0.2846(6)	0.3054(2)
H(21)	0.502(6)	0.185(7)	0.315(2)
H(22)	0.407(7)	0.303(7)	0.338(2)
H(23)	0.551(6)	0.344(6)	0.305(2)
C(3)	0.4137(4)	0.2319(5)	0.2071(2)
C(33)	0.5346(5)	0.1276(6)	0.1967(2)
H(31)	0.556(6)	0.068(6)	0.225(2)
H(32)	0.513(6)	0.053(6)	0.160(2)
H(33)	0.611(6)	0.179(7)	0.182(2)
C(4)	0.3109(5)	0.2759(4)	0.1684(1)
H(4)	0.312(4)	0.245(4)	0.130(1)

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)	63(1)	67(1)	9(0)	-3(1)	-1(0)	-3(0)
C(5)	87(6)	87(7)	20(1)	2(6)	-1(2)	-11(2)
O(5)	83(5)	165(7)	37(1)	6(5)	-21(2)	-14(2)
C(6)	115(7)	117(7)	14(1)	-21(5)	8(2)	-2(2)
O(6)	233(8)	247(9)	13(1)	-35(7)	18(2)	5(2)
C(7)	103(6)	88(6)	11(1)	-16(5)	2(2)	2(2)
O(7)	194(7)	73(4)	20(1)	-8(4)	7(2)	-7(1)
S(1)	95(2)	68(1)	13(0)	12(1)	-7(0)	4(0)
O(1)	139(5)	74(4)	21(1)	-11(4)	-4(2)	11(1)
O(2)	112(5)	111(5)	20(1)	35(4)	-16(2)	7(2)
C(1)	94(6)	77(5)	10(1)	4(5)	-3(2)	-6(2)
C(2)	74(5)	63(5)	11(1)	-8(4)	-6(2)	-3(2)
C(22)	115(7)	108(7)	14(1)	-11(6)	-19(2)	2(2)
C(3)	66(5)	57(5)	12(1)	-8(4)	0(2)	4(2)
C(33)	74(6)	94(7)	17(1)	17(5)	5(2)	1(2)
C(4)	80(5)	71(5)	10(1)	4(4)	-1(2)	2(2)

TABELLE 4

ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	B (\AA^2)	Atom	B (\AA^2)
H(1)	1.1(10)	H(23)	3.2(14)
H(4)	0.4(8)	H(31)	2.1(12)
H(21)	3.4(14)	H(32)	3.1(12)
H(22)	5.9(11)	H(33)	3.2(14)

TABELLE 5

INTERATOMARE ABSTÄNDE MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atome	Abstand (\AA)	Atome	Abstand (\AA)
Fe(1)—C(1)	2.074(4)	Fe(1)—C(2)	2.058(4)
Fe(1)—C(3)	2.066(4)	Fe(1)—C(4)	2.073(4)
Fe(1)—S(1)	2.792(1)		
Fe(1)—C(5)	1.802(5)	C(5)—O(5)	1.134(6)
Fe(1)—C(6)	1.795(5)	C(6)—O(6)	1.137(6)
Fe(1)—C(7)	1.798(5)	C(7)—O(7)	1.123(6)
S(1)—O(1)	1.450(4)	S(1)—O(2)	1.447(4)
S(1)—C(1)	1.757(5)	S(1)—C(4)	1.760(4)
C(1)—C(2)	1.421(6)	C(1)—H(1)	0.86(4)
C(2)—C(3)	1.417(6)	C(2)—C(22)	1.506(7)
C(3)—C(4)	1.434(6)	C(3)—C(33)	1.510(7)
C(4)—H(4)	1.01(4)		
C(22)—H(21)	1.00(6)	C(22)—H(22)	1.04(6)
C(22)—H(23)	0.93(6)		
C(33)—H(31)	0.92(5)	C(33)—H(32)	1.18(5)
C(33)—H(33)	0.94(6)		

TABELLE 6
WINKEL MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atome	Winkel (°)
C(1)—Fe(1)—C(2)	40.2(2)
C(2)—Fe(1)—C(3)	40.2(2)
C(3)—Fe(1)—C(4)	40.6(2)
C(4)—Fe(1)—C(1)	71.0(2)
C(5)—Fe(1)—C(6)	100.3(2)
C(6)—Fe(1)—C(7)	92.7(2)
C(7)—Fe(1)—C(5)	96.6(2)
Fe(1)—C(5)—O(5)	177.9(5)
Fe(1)—C(6)—O(6)	178.3(5)
Fe(1)—C(7)—O(7)	178.1(5)
O(1)—S(1)—O(2)	114.4(2)
O(2)—S(1)—C(4)	113.9(2)
O(2)—S(1)—C(1)	112.8(2)
O(1)—S(1)—C(4)	112.2(2)
O(1)—S(1)—C(1)	114.2(2)
C(4)—S(1)—C(1)	86.4(2)
S(1)—C(1)—C(2)	107.7(3)
S(1)—C(1)—H(1)	117(3)
H(1)—C(1)—C(2)	123(3)
C(1)—C(2)—C(3)	110.5(4)
C(1)—C(2)—C(22)	123.5(4)
C(22)—C(2)—C(3)	125.9(4)
C(2)—C(3)—C(4)	110.1(4)
C(2)—C(3)—C(33)	125.8(4)
C(33)—C(3)—C(4)	124.0(4)
C(3)—C(4)—S(1)	107.0(3)
C(3)—C(4)—H(4)	125(2)
H(4)—C(4)—S(1)	119(2)
C(3)—C(33)—H(31)	114(3)
C(3)—C(33)—H(32)	113(3)
C(3)—C(33)—H(33)	108(4)
H(31)—C(33)—H(32)	107(4)
H(32)—C(33)—H(33)	97(5)
H(33)—C(33)—H(31)	117(5)
C(2)—C(22)—H(21)	117(4)
C(2)—C(22)—H(22)	111(4)
C(2)—C(22)—H(23)	110(4)
H(21)—C(22)—H(22)	97(5)
H(22)—C(22)—H(23)	112(5)
H(22)—C(22)—H(23)	112(5)
H(23)—C(22)—H(21)	109(5)

ändert sich der Hybrid-Charakter der Ring-C-Atome von sp^2 nach sp^3 , was eine Abknickung der C—S-Bindung und gleichzeitig deren Verlängerung nach sich zieht. So betragen die C—S- und S—O-Abstände im Dibenzothiophensulfon 1.74 und 1.49 Å; beim Tricarbonyl(η^4 -3,4-dimethylthiophen-1,1-dioxid)eisen beobachtet man eine Längenzunahme der C—S-Bindung auf 1.76 Å und einen verstärkten Mehrfachbindungscharakter der S—O-Bindung (1.45 Å). Legt man eine beste Ebene durch das Eisen-Atom und die SO₂-Gruppe, so stellt man eine relativ starke Verdrillung der SO₂-Gruppe fest; die Atome sind nur annähernd coplanar angeordnet. Der Effekt ist ebenfalls auf die Abstossung zwischen dem Sauerstoff O(2) und dem Carbonylsauerstoff O(5) zurückzuführen. Ein weiteres

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) $0.6042 x' + 0.7504 y' - 0.2681 z' - 0.3742 = 0$
 (II) $-0.3546 x' - 0.6368 y' + 0.6847 z' + 0.0034 = 0$
 (III) $0.1569 x' - 0.4578 y' - 0.8751 z' + 0.3210 = 0$
 (IV) $0.7035 x' + 0.6842 y' - 0.1923 z' - 0.1325 = 0$
 (V) $0.8116 x' - 0.5643 y' - 0.1514 z' - 0.3696 = 0$
 (VI) $0.5373 x' - 0.0155 y' + 0.8433 z' - 0.5265 = 0$

I	II	III	IV	V	VI
C(1) 3*	Fe(1) 0*	Fe(1) 2*	C(5) 0*	H(31) 0*	H(21) 0*
C(2) -4*	C(5) 0*	S(1) 4*	C(6) 0*	H(32) 0*	H(22) 0*
C(3) 4*	O(5) 0*	O(1) 2*	C(7) 0*	H(33) 0*	H(23) 0*
C(4) -3*		O(2) -8*	O(5) -584	C(33) -368	C(22) -378
S(1) 796	C(1) -1110	C(1) -1218	O(6) -549		
O(1) 2239	C(2) -871	C(2) -752	O(7) -537		
O(2) 332	C(3) -1400	C(3) 664			
Fe(1) -1655	C(4) -1997	C(4) 1190			
C(5) -2338	S(1) -2561	C(5) 272			
C(6) -2682	O(1) -3793	C(6) -1343			
C(7) -2668	O(2) -2573	C(7) 1241			
O(5) -2779	C(6) 1582	O(5) 480			
O(6) -3308	C(7) 682	O(6) -2207			
O(7) -3272	O(6) 2571	O(7) -2021			
C(22) 23	O(7) 1087				
C(33) 28					
H(1) 135					
H(4) 52					

Bei den Ebenen II, IV, V, VI handelt es sich um Ebenen, da drei Atome stets eine exakte Ebene bilden.

Ebene I

$$\chi^2 = 3.2$$

$$p = 0.06$$

Die Atome * liegen in einer Ebene

Ebene III

$$\chi^2 = 22$$

$$p < 0.01$$

Die Atome * liegen nicht in einer Ebene, die Abweichungen sind jedoch sehr klein (weniger als 0.01 \AA)

Winkel zwischen den Ebenen in Grad:

I-II	151.1	II-III	111.3	I-III	90.8
I-IV	8.1	II-IV	144.8	I-V	83.8
I-VI	85.0				

Indiz hierfür ist der Winkel der Schwefeldioxid-Gruppe O(1)-S(1)-O(2) von 114.4° im Gegensatz zu 120° in verschiedenen Sulfonen.

Das Carbonylsystem weist die üblichen Bindungslängen auf (Fe-C 1.798(3) \AA ; C-O 1.131(4) \AA). Auch die geringe Abknickung der Carbonylgruppen (178° statt 180°) ist nicht überraschend. Auffallend sind jedoch die unterschiedlichen Winkel, den die Carbonyl-C-Atome über das Zentralatom miteinander bilden.

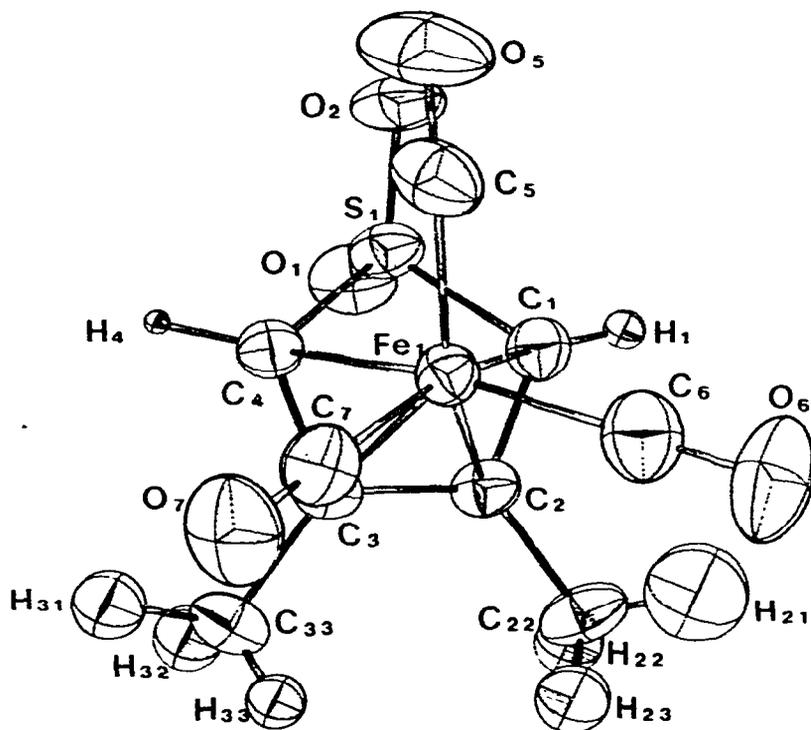


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

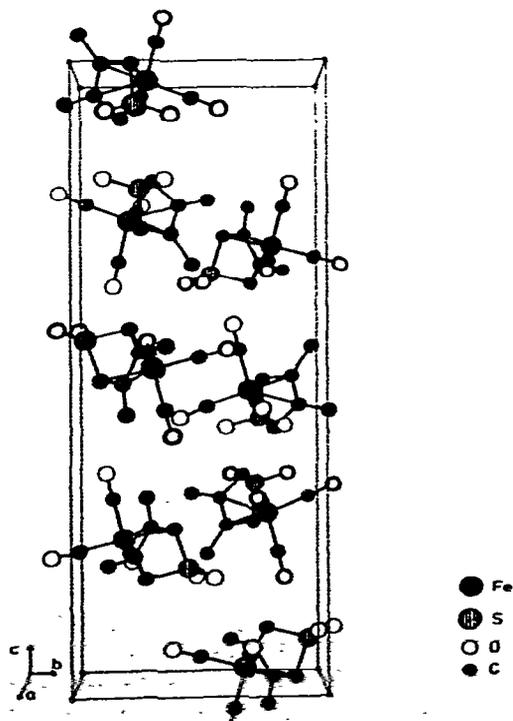


TABELLE 8
IR-DATEN

Substanz	Wellenzahl (cm ⁻¹) ^a	Phase
(CH ₃) ₂ C ₄ H ₂ SO ₂ Fe(CO) ₃	2080 2025 2000	Et ₂ O
(CH ₃) ₂ C ₄ H ₂ SO ₂ Fe(CO) ₃	2070 2015 1997	KBr
(CH ₃) ₂ C ₄ H ₂ SO ₂ Fe(CO) ₃ [1]	2080 2028 2008	KBr

^a ν(C=O).

TABELLE 9
¹³C-NMR-DATEN

Substanz	Resonanz δ (ppm) ^a	Lösungsmittel	Temp.
(CH ₃) ₂ C ₄ H ₂ SO ₂ Fe(CO) ₃	206.7 96.5 68.8 14.4	CDCl ₃	30°C

^a Bezogen auf TMS (δ 0 ppm); interner Standard CDCl₃ (δ 75.2 ppm); Messfrequenz 22.63 MHz (Bruker WH-90).

thiophen-1,1-dioxid)eisens [2] bei δ 5.38 und 1.75 ppm sind infolge des Anisotropie-Effekts der SO₂-Gruppe [12] die 2,5-Positionen stärker als die übrigen abgeschirmt.

Das ¹³C-NMR-Spektrum vom Tricarbonyl(η⁴-3,4-dimethyl-thiophen-1,1-dioxid)eisen (Tabelle 9) zeigt vier Singulets, wobei die bei hohem Feld auftretenden beiden Signale eindeutig eine höhere Intensität besitzen als die bei δ 206.7 und 96.5 ppm (Kern-Overhauser-Effekt). Letztere können damit den nichtwasserstoffsubstituierten C-Atomen zugeordnet werden. Die Resonanz bei δ 206.7 ppm ist typisch für terminale CO-Gruppen in Fe(CO)₃-Komplexen. Da die Methylgruppen am wenigsten durch die Bindung des Thiophendioxids an ein Metall beeinflusst werden, ist ihnen die Resonanz bei δ 14.4 ppm zuzuweisen; bei δ 68.8 ppm erscheinen die H-substituierten Ring-Atome. Entsprechende Lagen der zur funktionellen Gruppe α-ständigen C-Atome werden im ähnlich gebauten Tricarbonyl(η⁴-cyclopentadienon)eisen [10] gefunden. In beiden Fällen werden durch die Koordination an eine Fe(CO)₃-Gruppe die Resonanzen der Ringatome zu höherem Feld verschoben, wenn man zum Vergleich die Werte vom Cyclohexenon heranzieht.

Dank

Für die Vermessung des Kristalls auf dem Einkristall-Diffraktometer danken wir Herrn Dr. J. Kopf. Weiterhin sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung eines rechnergesteuerten Vierkreis-Diffraktometers und dem Fond der Chemischen Industrie für Sachmittel gedankt.

Literatur

- 1 E. Weiss und W. Hübel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11** (1959) 42.
- 2 Y.L. Chow, J. Fossey und R.A. Perry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1972) 501.

- 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 R. Guillard und Y. Dusausoy, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 393.
- 10 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 237.
- 11 O.L. Carter, A.T. McPhail und G.A. Sim, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1866.
- 12 N.B. Chapman, D.F. Ening, R.M. Scowston und R. Westwood, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 764.