

Journal of Organometallic Chemistry, 129 (1977) 105–115
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
 DER BEIDEN ISOMEREN VON TRICARBONYL[TRICARBONYL-
 (METHYL-FERRACYCLOPENTADIEN)]EISEN, $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$;
 KRISTALLSTRUKTUR VON TRICARBONYL[TRICARBONYL-
 (METHYL-FERRATHIACYCLOHEXADIEN)]EISEN, $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$**

P. HÜBENER und E. WEISS *

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

(Eingegangen den 3. September 1976)

Summary

The preparation, mass and ^1H NMR spectra of the two isomers of monomethyl substituted tricarbonyl[tricarbonyl(ferracyclopentadiene)]iron, $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, are described. Their ^{13}C NMR spectra and that of the parent compound, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, are reported. The compounds can be prepared by treatment of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ with the corresponding thiophene derivative (yield 4.2 and 10.7%, respectively). By treatment of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ with 2-methylthiophene $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$ is formed (yield 0.7%). The X-ray crystal structure determination reveals a tricarbonyl ferrathiacyclohexadiene ring system π -bonded to a $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group. (Space group $P2_1/c$, four formula units in the monoclinic unit cell, $R = 0.028$.) The ^1H NMR and mass spectra are given.

Zusammenfassung

Die Darstellung, die Massen- und ^1H -NMR-Spektren der beiden monomethyl-substituierten Isomeren des Tricarbonyl[tricarbonyl(ferracyclopentadien)]eisen, $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, werden mitgeteilt. Ihre ^{13}C -NMR-Spektren und das des Grundkörpers, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, werden beschrieben. Die Verbindungen können durch Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit den entsprechenden Thiophen-Derivaten dargestellt werden (Ausbeute 4.2% bzw. 10.7%).

Bei der Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit 2-Methylthiophen entsteht als weitere Verbindung $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$ (Ausbeute 0.7%). Nach ihrer Röntgenstrukturbestimmung liegt ein Tricarbonylferrathiacyclohexadien-Ringsystem vor, welches an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe π -gebunden ist (Raumgruppe $P2_1/c$, vier Formelein-

heiten in der monoklinen Elementarzelle, $R = 0.028$). Die $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren werden angegeben.

Einleitung

Tricarbonyl[tricarbonyl(ferracyclopentadien)]eisen-Komplexe (Ferrole) der allgemeinen Formel $\text{C}_4\text{R}_2\text{R}'_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ konnten in den vergangenen Jahren durch Umsetzung von Eisencarbonylen mit Acetylenen dargestellt werden [1,2]. Nach diesem Verfahren lassen sich aber keine monosubstituierten Ferrole erhalten. Kaesz et al. [3] beschrieben als weiteren Darstellungsweg für das unsubstituierte Ferrol, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (I), die Reaktion von Thiophen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Die in Fig. 1 wiedergegebene Struktur ist durch eine Röntgenstrukturuntersuchung der Verbindung I [4] abgesichert.

Darstellung

Es ist uns nun erstmals gelungen, monosubstituierte Ferrole durch Umsetzung von 2-Methylthiophen und 3-Methylthiophen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ darzustellen. Bei den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchsbedingungen konnte aus der Reaktion mit 2-Methylthiophen das Tricarbonyl[2-5- η -(1,1,1-tricarbonyl-2-methyl-ferracyclopentadien)]eisen($\text{Fe}-\text{Fe}$) (II), $\text{C}_5\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, in einer Ausbeute von 4.2%, und aus der Reaktion mit 3-Methylthiophen das Tricarbonyl[2-5- η -(1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-ferracyclopentadien)]eisen($\text{Fe}-\text{Fe}$) (III), $\text{C}_5\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, in einer Ausbeute von 10.7% isoliert werden. Die Verbindung II wird im folgenden als 2-Methylferrol und die Verbindung III als 3-Methylferrol bezeichnet.

Bei der Umsetzung von 2-Methylthiophen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ konnten wir neben dem 2-Methylferrol das gleichfalls unbekannte Tricarbonyl[1,2 : 5-6- η -(1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-1-ferra-2-thia-3,5-cyclohexadien)]eisen($\text{Fe}-\text{Fe}$) (IV), $\text{C}_5\text{H}_6\text{SFe}_2(\text{CO})_6$, in einer Ausbeute von 0.7% erhalten. Die Verbindung IV wird im folgenden als 3-Methylthiaferrol bezeichnet.

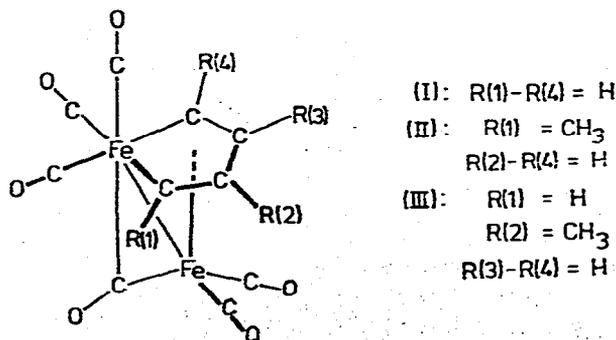


Fig. 1. Struktur des Komplextyps $\text{C}_4\text{R}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$.

Spektren

Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen II, III, und IV entsprechen den bei Organometallcarbonylverbindungen beobachteten Zerfallsregeln. Da die Massenzahlen von Fe (56) und CO (28) gerade im Verhältnis 2 : 1 stehen, ist allerdings nicht in jedem Fall eine eindeutige Zuordnung von Massenzahlen und Ionen möglich.

Ausgehend vom Molekül-Ion werden zunächst einige CO-Gruppen abgespalten. Der weitere Zerfall lässt sich für alle drei Verbindungen durch das in Fig. 2 wiedergegebene Schema zusammenfassen.

¹H-NMR-Spektren

Die aus den 60 MHz-¹H-NMR-Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen II, III und IV sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Zum Vergleich sind auch die chemischen Verschiebungen von 2-Methylthiophen und 3-Methylthiophen [5] in Tabelle 1 aufgeführt. Die Benennung der Protonen ist aus Fig. 3 ersichtlich. Ein Vergleich mit den ¹H-NMR-Spektrum von Ferrol [4] zeigt, dass die NMR-Daten des 2- und des 3-Methylferrols in der gleichen Größenordnung liegen.

Die NMR-Daten des 3-Methylthiaferrols zeigen grosse Ähnlichkeit mit denen der Eisencarbonylkomplexe des Thionaphthens [6], des 2,2'-Dithienyls [7] und des Tellurophens [8]. Aus vergleichenden NMR-Untersuchungen von Bayer et al. [9] geht hervor, dass diese Verbindungen keine oder eine gegenüber den Ferrolen nur sehr geringe cyclische Elektronendelokalisation zeigen.

¹³C-NMR-Spektren

Die aus den breitbandentkoppelten 22.63 MHz-¹³C-NMR-Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungen bezogen auf TMS vom Ferrol (I), 2-Methylferrol (II) und 3-Methylferrol (III) sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Benennung der

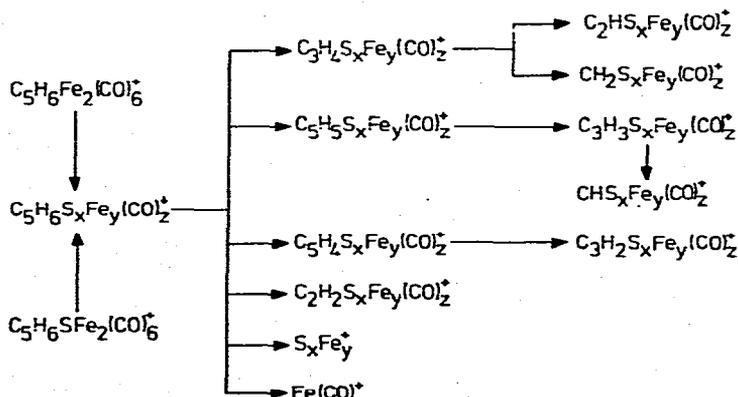


Fig. 2. Zerfallsschema von $CH_3C_4H_3Fe_2(CO)_6$ ($x = 0$) und von $CH_3C_4H_3SFe_2(CO)_6$ ($x = 0, 1$). $y = 0, 1, 2$; $z = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ (wenn $y = 0$, dann auch $z = 0$).

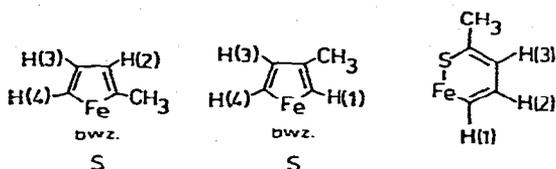


Fig. 3. Benennung der Protonen der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Substanzen.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ -WERTE) IN ppm GEGEN TMS ALS INT. STANDARD

Substanz	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	CH ₃ -Gruppe
2-Methylferrol	—	5.96	6.20	6.70	2.40
3-Methylferrol	6.39	—	6.13	6.85	2.22
3-Methylthiaferrol	9.06	4.94	5.96	—	1.66
2-Methylthiophen	—	6.60	6.73	6.89	2.40
3-Methylthiophen	6.71	—	6.75	7.02	2.19

TABELLE 2

KOPPLUNGSKONSTANTEN J IN Hz

Substanz	2-Methylferrol	3-Methylferrol	3-Methylthiaferrol
H(1)—H(2)	—	—	9.0
H(1)—H(3)	—	3.0	1.8
H(2)—H(3)	2.5	—	6.0
H(2)—H(4)	2.4	—	—
H(3)—H(4)	5.6	5.5	—
H(3)—CH ₃	—	—	1.9

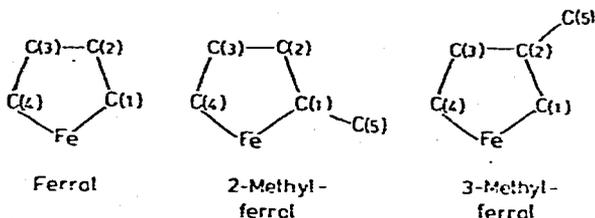


Fig. 4. Ferracyclopentadien-Molekülteil mit der Benennung der Kohlenstoffatome.

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOHLENSTOFFATOME IN ppm BEZOGEN AUF TMS

Substanz	Ferrol	2-Methylferrol	3-Methylferrol
C(1)	153.0	179.1	149.8
C(2)	108.7	108.7	129.3
C(3)	108.7	108.7	110.4
C(4)	153.0	151.1	152.7
C(5)	—	30.3	17.6
C(3 CO)	209.5	210.5	209.9
C(2 CO)	205.2	205.2	205.3
C(1 CO)	207.3	207.8	208.0

Kohlenstoffatome (ausser denen der Carbonylgruppen) ist aus Fig. 4 ersichtlich. Die Kohlenstoffe der sechs Carbonylgruppen geben bei allen drei Verbindungen jeweils drei Signale. Aus den Intensitäten ergibt sich, dass diese Signale jeweils von drei, zwei oder einem Kohlenstoff hervorgerufen werden. Dementsprechend werden die Signale in Tabelle 3 mit C(3 CO), C(2 CO) oder C(1 CO) bezeichnet.

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe der CO-Gruppen liegen innerhalb der Grenzen der bei anderen Eisencarbonyl-Komplexen mit endständigen CO-Gruppen gefundenen Werte [10].

Dem Signal C(2 CO) sind wahrscheinlich die beiden mit dem Ferracyclopentadien-Ring koplanaren Carbonylgruppen und C(1 CO) ist die zum Ring senkrecht stehende Carbonylgruppe zuzuordnen (vergleiche Fig. 1). Das Signal C(3 CO) gehört zu den Carbonylgruppen des zweiten Eisenatoms. Zwar ist die eine dieser Carbonylgruppen nach der Röntgenstrukturanalyse [4] nicht endständig, sondern fungiert als Semi-Brücken-Carbonylgruppe (semibridging carbonyl group) [11], aber es ist anzunehmen, dass die drei Carbonylgruppen in Lösung fluktuieren.

Struktur der Methylferrole

Aus dem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren und der Carbonylbanden im IR (siehe Experimentelles) des 2-Methylferrols und des 3-Methylferrols mit denen des Ferrols [3,4] schliessen wir, dass die von uns dargestellten Verbindungen die gleiche Struktur aufweisen (vergleiche Fig. 1) wie das Ferrol [4].

Röntgenstrukturuntersuchung von $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$

Das 3-Methylthiaferrol kristallisiert aus Diäthyläther in Form monokliner Prismen. Vermessen wurde ein Einkristall von $0.75 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}^3$. Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen lieferten die Raumgruppe und vorläufige Zellparameter. Mit einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden die Zellparameter verfeinert und der Kristall vermessen ($\theta/2\theta$ -Scan-Technik, Mo-Strahlung). 2048 symmetrieunabhängige Intensitätsdaten wurden zur Strukturauflösung herangezogen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Kristalldaten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Mit dem Programm MULTAN 74 [12] konnten die Lagen von acht Atomen und durch dreidimensionale Fouriersynthesen alle weiteren Atome bestimmt werden. LSQ-Verfeinerungsrechnungen [13] ergaben bei Verwendung individueller isotroper Temperaturfaktoren für die H-Atome und individueller aniso-

TABELLE 4
KRISTALLDATEN VON $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}$	$a = 7.843(2) \text{ \AA}$
Molmasse: 377.92 g/Mol	$b = 15.101(5) \text{ \AA}$
Raumgruppe: $P2_1/c$ (Monoklin)	$c = 12.874(4) \text{ \AA}$
Moleküle/Zelle: 4	$\beta = 114.39(2)^\circ$
Berechnete Dichte: 1.807 g/cm^3	$V = 1388.7 \text{ \AA}^3$
Lineare Absorptionskoeffizient ($\text{Mo-K}\alpha$)	23.03 cm^{-1}

TABELLE 5

ATOMPARAMETER VON $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.66248(8)	0.18542(4)	0.40693(5)
Fe(2)	1.01041(8)	0.20495(4)	0.45847(5)
S	0.85255(15)	0.27797(7)	0.54412(9)
C(1)	0.7764(6)	0.2323(3)	0.3106(4)
C(2)	0.8915(6)	0.3091(3)	0.3336(4)
C(3)	0.8540(7)	0.3890(3)	0.3863(4)
C(4)	0.8219(6)	0.3850(3)	0.4801(4)
C(5)	0.7481(9)	0.4554(4)	0.5312(6)
C(6)	0.4598(6)	0.2525(4)	0.3436(4)
C(7)	0.5854(7)	0.0927(4)	0.3112(4)
C(8)	0.6118(7)	0.1271(3)	0.5146(4)
C(9)	1.0866(6)	0.1376(3)	0.3708(4)
C(10)	1.2218(6)	0.2679(3)	0.5243(4)
C(11)	1.0431(7)	0.1145(3)	0.5572(4)
O(6)	0.3363(5)	0.2981(3)	0.3010(4)
O(7)	0.5362(6)	0.0352(3)	0.2495(4)
O(8)	0.5747(6)	0.0905(3)	0.5806(4)
O(9)	1.1366(5)	0.0958(3)	0.3152(3)
O(10)	1.3552(5)	0.3086(3)	0.5672(3)
O(11)	1.0686(6)	0.0591(2)	0.6209(3)
H(1)	0.772(7)	0.195(3)	0.240(4)
H(2)	0.961(7)	0.329(3)	0.288(4)
H(3)	0.844(10)	0.447(5)	0.334(6)
H(51)	0.627(8)	0.430(4)	0.516(4)
H(52)	0.744(8)	0.512(4)	0.486(5)
H(53)	0.821(8)	0.467(4)	0.608(5)

TABELLE 6

TEMPERATURFAKTOREN VON $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ ($\times 10^{-4}$)

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	106(1)	39(1)	47(1)	-6(1)	32(1)	3(1)
Fe(2)	102(1)	33(1)	48(1)	0(1)	30(1)	0(1)
S	147(2)	34(1)	49(1)	2(1)	42(1)	1(1)
C(1)	131(9)	47(3)	49(3)	3(4)	33(4)	6(2)
C(2)	151(9)	50(3)	58(4)	5(4)	46(5)	16(3)
C(3)	159(10)	42(3)	80(4)	2(4)	45(5)	17(3)
C(4)	148(10)	33(2)	81(4)	7(4)	44(5)	8(2)
C(5)	261(15)	40(3)	114(6)	24(5)	82(8)	-4(3)
C(6)	138(10)	60(3)	67(4)	1(5)	45(5)	11(3)
C(7)	160(10)	51(3)	65(4)	-10(4)	39(5)	2(3)
C(8)	171(11)	50(3)	72(4)	-17(4)	46(6)	3(3)
C(9)	145(10)	43(3)	74(4)	-10(4)	45(5)	-7(3)
C(10)	146(10)	41(3)	68(4)	0(4)	44(5)	-5(2)
C(11)	165(10)	38(2)	75(4)	-2(4)	40(5)	-6(3)
O(6)	197(9)	88(3)	109(4)	48(4)	57(5)	26(3)
O(7)	314(12)	57(2)	94(4)	-27(4)	49(5)	-18(2)
O(8)	395(13)	80(3)	95(4)	-49(5)	109(6)	15(3)
O(9)	264(10)	63(2)	115(4)	-2(4)	106(5)	-25(3)
O(10)	178(8)	67(2)	102(4)	-36(4)	39(4)	-14(2)
O(11)	323(11)	41(2)	98(4)	9(4)	52(5)	22(2)

Die isotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2]$; B in Å^2 .

Atom	B	Atom	B
H(1)	2.3(1.1)	H(51)	2.9(1.3)

troper Temperaturfaktoren für alle anderen Atome einen abschliessenden *R*-Wert von 0.028. Die Tabellen 5 und 6 enthalten die gefundenen Atomparameter und Temperaturfaktoren mit ihren Standardabweichungen.

Diskussion der Molekülstruktur

Die interatomaren Abstände und Valenzwinkel sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt. ORTEP-Zeichnungen des Moleküls und der Elementarzelle sind in den Fig. 5–7 wiedergegeben.

Die Strukturuntersuchung bestätigt die von Bayer et al. [9] aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten abgeleitete Vermutung, dass im Ferrathiacyclohexadien keine cyclische Elektronendelokalisation vorliegt. Der Abstand $\text{C}(3)\text{—C}(4)$ entspricht einer normalen Doppelbindung, der Abstand $\text{C}(1)\text{—C}(2)$ der einer Doppelbindung mit einem π -gebundenen Metall und der Abstand $\text{C}(2)\text{—C}(3)$ einer Einfachbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Berechnungen zeigen, dass keine Kombination von vier der sechs Atome des Ferrathiacyclohexadien-Moleküls eine Ebene bilden.

Die S—C - und Fe—S -Abstände liegen in demselben Bereich wie bei den vergleichbaren Verbindungen $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (1.771 und 2.259 Å) [14], $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{SF}_2(\text{CO})_6$ (1.756 und 2.25 Å) [15] und $(\text{EtS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (1.81 und 2.259 Å) [16].

Auch der Fe—Fe -Abstand liegt innerhalb der Grenzen der bei ähnlichen Verbindungen gefundenen Werte: $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (2.507 Å), $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{SF}_2(\text{CO})_6$ (2.533 Å), $(\text{EtS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (2.537 Å) und $(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_8$ (2.611 Å) [11].

Im Gegensatz zum Ferrol [4] (vergleiche Fig. 1) findet sich im $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SF}_2(\text{CO})_6$ keine Semi-Brücken-Carbonylgruppe. Die Carbonylgruppen sind ähnlich wie in der einem Ferrol entsprechenden Osmiumverbindung [17], $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{Os}_2(\text{CO})_6$, angeordnet. In Richtung der Fe—Fe -Achse gesehen liegen jeweils zwei Carbonylgruppen der beiden Eisenatome übereinander auf der vom Ring abgewandten Seite, während die jeweils dritte Carbonylgruppe von der Metall-Metall-Verbindungsachse zum Ring hin geneigt ist (vgl. Fig. 6).

(Fortsetzung s. S. 114)

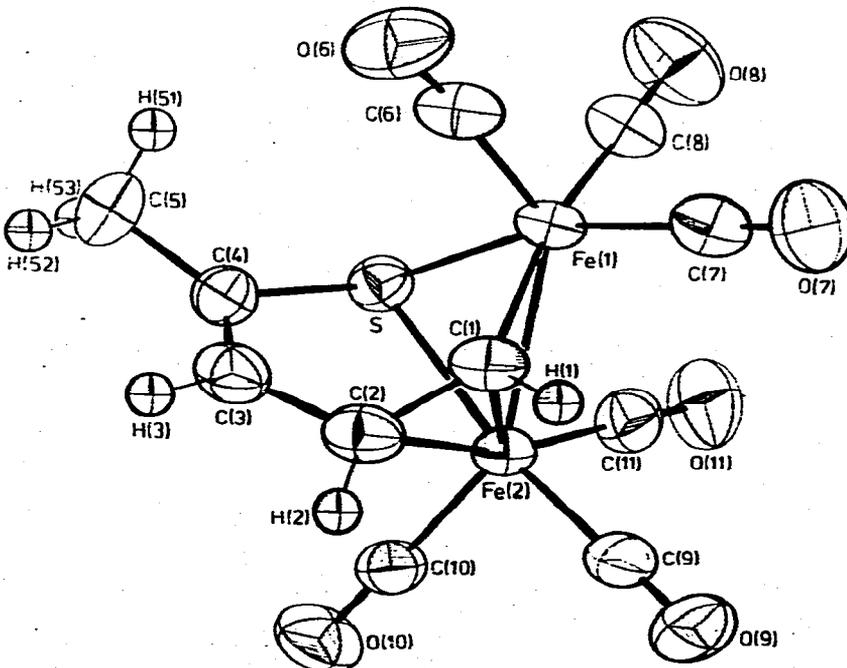
TABELLE 7
INTERATOMARE ABSTÄNDE IN $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SF}_2(\text{CO})_6$

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
$\text{Fe}(1)\text{—Fe}(2)$	2.545(1)	$\text{Fe}(2)\text{—C}(9)$	1.796(4)
$\text{Fe}(1)\text{—S}$	2.263(1)	$\text{Fe}(2)\text{—C}(10)$	1.792(5)
$\text{Fe}(2)\text{—S}$	2.257(1)	$\text{Fe}(2)\text{—C}(11)$	1.810(5)
$\text{Fe}(1)\text{—C}(1)$	1.937(3)	$\text{C}(6)\text{—O}(6)$	1.128(6)
$\text{Fe}(2)\text{—C}(1)$	2.069(4)	$\text{C}(7)\text{—O}(7)$	1.132(6)
$\text{Fe}(2)\text{—C}(2)$	2.166(5)	$\text{C}(8)\text{—O}(8)$	1.148(6)
$\text{S—C}(4)$	1.785(5)	$\text{C}(9)\text{—O}(9)$	1.139(5)
$\text{C}(1)\text{—C}(2)$	1.423(7)	$\text{C}(10)\text{—O}(10)$	1.141(6)
$\text{C}(2)\text{—C}(3)$	1.472(7)	$\text{C}(11)\text{—O}(11)$	1.131(6)
$\text{C}(3)\text{—C}(4)$	1.333(7)	$\text{C}(1)\text{—H}(1)$	1.06(6)
$\text{C}(4)\text{—C}(5)$	1.488(6)	$\text{C}(2)\text{—H}(2)$	1.00(3)
$\text{Fe}(1)\text{—C}(6)$	1.775(5)	$\text{C}(3)\text{—H}(3)$	1.09(8)
$\text{Fe}(1)\text{—C}(7)$	1.797(5)	$\text{C}(5)\text{—H}(51)$	0.97(6)
$\text{Fe}(1)\text{—C}(8)$	1.820(5)	$\text{C}(5)\text{—H}(52)$	1.03(7)
		$\text{C}(5)\text{—H}(53)$	0.93(6)

TABELLE 8

AUSGEWÄHLTE VALENZWINKEL IN $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(1)—Fe(1)—S	86.8(2)	S—C(4)—C(3)	114.8(4)
C(1)—Fe(1)—C(6)	93.4(2)	S—C(4)—C(5)	116.4(4)
C(1)—Fe(1)—C(7)	87.7(2)	C(3)—C(4)—C(5)	128.5(6)
C(1)—Fe(1)—C(8)	165.6(2)	Fe(1)—C(1)—H(1)	120(3)
S—Fe(1)—C(6)	100.5(2)	C(2)—C(1)—H(1)	114(3)
S—Fe(1)—C(7)	160.6(2)	C(1)—C(2)—H(2)	126(3)
S—Fe(1)—C(8)	89.1(2)	C(3)—C(2)—H(2)	106(3)
C(6)—Fe(1)—C(7)	98.4(3)	C(2)—C(3)—H(3)	111(4)
C(6)—Fe(1)—C(8)	101.0(3)	C(4)—C(3)—H(3)	127(4)
C(7)—Fe(1)—C(8)	91.6(2)	C(4)—C(5)—H(51)	99(4)
Fe(1)—Fe(2)—S	55.8(1)	C(4)—C(5)—H(52)	106(4)
C(9)—Fe(2)—C(10)	96.6(2)	C(4)—C(5)—H(53)	115(4)
C(9)—Fe(2)—C(11)	91.5(2)	H(51)—C(5)—H(52)	114(5)
C(10)—Fe(2)—C(11)	103.5(2)	H(51)—C(5)—H(53)	114(5)
Fe(1)—S—C(4)	106.2(2)	H(52)—C(5)—H(53)	108(6)
Fe(1)—S—Fe(2)	68.6(1)	Fe(1)—C(6)—O(6)	176.2(5)
Fe(2)—S—C(4)	102.3(2)	Fe(1)—C(7)—O(7)	179.0(5)
Fe(1)—C(1)—C(2)	125.8(4)	Fe(1)—C(8)—O(8)	178.1(5)
C(1)—C(2)—C(3)	122.2(5)	Fe(2)—C(9)—O(9)	179.1(5)
C(2)—C(3)—C(4)	121.9(5)	Fe(2)—C(10)—O(10)	178.3(5)
		Fe(2)—C(11)—O(11)	177.9(5)

Fig. 5. ORTEP-Zeichnung von $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$.

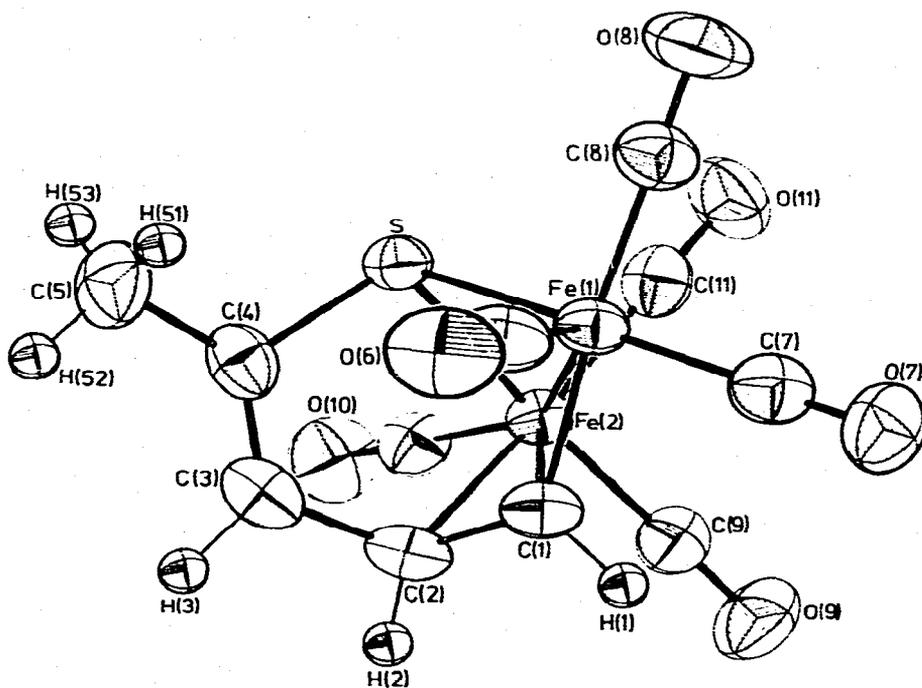
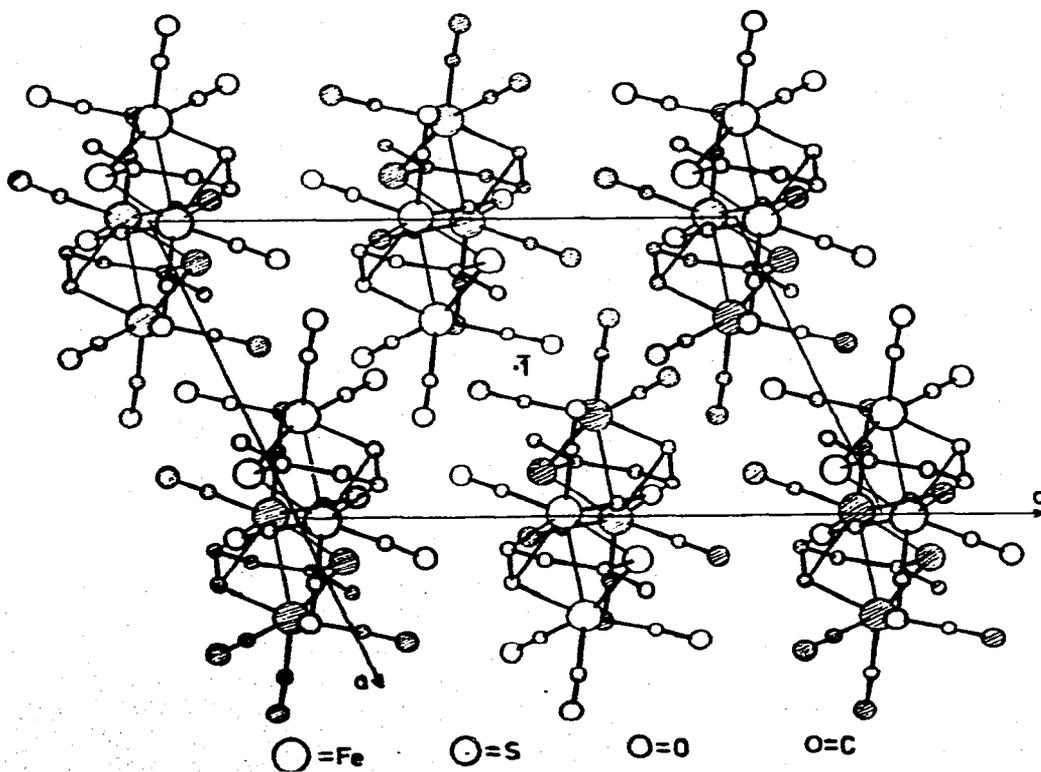


Fig. 6. ORTEP-Zeichnung von $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6$.



Experimentelles

Reaktion von $Fe_3(CO)_{12}$ mit 2-Methylthiophen.

In einer Soxhlet-Extraktionsapparatur wurden 15.5 g (30.8 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ mit 3.5 ml (36.6 mmol) 2-Methylthiophen in 130 ml Heptan umgesetzt. Unter N_2 -Atmosphäre wurde alles $Fe_3(CO)_{12}$ in den Reaktionskolben extrahiert. Dabei bedeckte sich die Kolbenwand mit einem schwarzglänzenden Belag von Eisen und Eisensulfid. Nach 13 Stunden war die Reaktion beendet. Das rötlich-gelbe Filtrat wurde im Vakuum bei Raumtemperatur eingengt und chromatographisch aufgearbeitet (Säule 65 cm Länge und 4 cm Durchmesser, Kieselgel). Mit einem Hexan/Essigsäureäthylester-Gemisch konnten zwei Stoffe abgetrennt werden.

Als erste Substanz wurde 3-Methylthiaferrol (IV), $CH_3C_4H_3SFe_2(CO)_6$, erhalten. Ausbeute nach Sublimation (0.01 Torr, 40°C): 81 mg (0.7%), bezogen auf die formale Reaktionsgleichung:



IV bildet dunkelrote Kristalle, die einige Tage luftstabil sind. Smp. 81°C, gut löslich in Diäthyläther und sehr gut löslich in Hexan, Benzol und Chloroform. IR-Spektrum: $\nu(CO)$ 2070, 2030, 2015, 1985, 1965 und 1940 cm^{-1} . Gef.: C, 35.78, H, 1.82, Fe, 28.9; O, 24.71, S, 8.29; Molmasse 389 (osmometr. in $CHCl_3$) und 378 (Massenspektrum); $C_{11}H_6Fe_2O_6S$ ber.: C, 34.97; H, 1.60; Fe, 29.55; O, 25.40; S, 8.48%; Molmasse 378.

Als zweite Substanz wurde 2-Methylferrol (II), $CH_3C_4H_3Fe_2(CO)_6$, erhalten. Ausbeute nach Sublimation (0.01 Torr, 30°C) 445 mg (4.2%), bezogen auf die formale Reaktionsgleichung:



II zeigt eine bräunlich-gelbe Farbe, ist hygroskopisch und nur kurze Zeit luftstabil. Smp. 59–60°C, löslich in Hexan, Benzol und Chloroform. IR-Spektrum: $\nu(CO)$ 2075, 2035, 2000, 1990 und 1950 cm^{-1} . Gef.: C, 38.22; H, 1.74; Fe, 31.9; Molmasse 419 (osmometrisch in Benzol) und 346 (Massenspektrum); $C_{11}H_6Fe_2O_6$ ber.: C, 38.20; H, 1.75; Fe, 32.29%; Molmasse 346.

Reaktion von $Fe_3(CO)_{12}$ mit 3-Methylthiophen

In einer Soxhlet-Apparatur wurden 12 g (23.8 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ mit 2 ml (20.8 mmol) 3-Methylthiophen in 100 ml Heptan während 7 Stunden umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim 2-Methylthiophen beschrieben. Als einzige Substanz wurde 3-Methylferrol (III), $CH_3C_4H_3Fe_2(CO)_6$, erhalten. Ausbeute nach Sublimation (0.01 Torr, 40°C): 775 mg (10.7%), bezogen auf die formale Reaktionsgleichung:



Orange-rote Kristalle, die einige Tage luftstabil sind; Smp. 40°C, gut löslich in Diäthyläther und sehr gut löslich in Hexan, Benzol, Chloroform und Aceton. IR-Spektrum: $\nu(CO)$ 2080, 2045 (Schulter), 2035, 2000, 1975 und 1930 cm^{-1} . Gef.: C, 38.42; H, 1.76; Fe, 33.3; Molmasse 337 (osmometrisch in $CHCl_3$) und 346 (Massenspektrum); $C_{11}H_6Fe_2O_6$ ber.: C, 38.20; H, 1.75; Fe, 32.29%; Molmasse 346.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers, der BASF für die Überlassung von Pentacarbonyleisen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

Rechenprogramme wurden dankenswerterweise von C.K. Johnson, G. Huttner, S. Schelle, O.S. Mills, U. Behrens, K. Hoffmann, K. Hoffmann, J. Kopf und J. Schulze bereitgestellt.

Literatur

- 1 W. Hübel, E.H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Krüerke, D.A. Brown, G.S.D. King und C. Hoogzand, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 204.
- 2 W. Hübel, in I. Wender und P. Pino (Eds.), *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 1, Interscience Publishers, New York, 1968, S. 327.
- 3 H.D. Kaez, R.B. King, T.A. Manuel, L.D. Nichols und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4749.
- 4 G. Dettlaf und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 213.
- 5 R.A. Hoffmann und S. Gronowitz, *Arkiv Kemi*, 16 (1960) 515.
- 6 R.B. King, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3600.
- 7 T.A. Manuel und T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1049.
- 8 K. Öfele und E. Dotzauer, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C87
- 9 E. Bayer, E. Breitmaier und V. Schurig, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1594.
- 10 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 11 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5070.
- 12 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, 27 (1971) 368; modifiziertes Programm von P. Main, M.M. Woolfson und L. Lessinger, University of York, England, und G. Germain und J.-P. Declercq, Université de Louvain, Belgien.
- 13 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, *ORXFLS 3: FORTRAN Crystallographic Least Squares Program*, Oak Ridge National Laboratory, USA, 1971.
- 14 H.P. Weber und R.F. Bryan, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 182.
- 15 G.N. Schrauzer, H.N. Rabinowitz, J.O.K. Frank und I.C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 212.
- 16 L.F. Dahl und Chin-Hsuan Wei, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 328.
- 17 R.P. Dodge, O.S. Mills und V. Schomaker, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 380.