

Journal of Organometallic Chemistry, 152 (1978) 95—99
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**ÜBERGANGSMETALL-THIOKETON-KOMPLEXE. SYNTHESE UND
 STRUKTURAUFKLÄRUNG VON
 TETRACARBONYL(DIPHENYLCYCLOPROPENTHION)EISEN,
 $[\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]\text{Fe}(\text{CO})_4$**

GERD DETTLAF, ULRICH BEHRENS und ERWIN WEISS *

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

(Eingegangen den 5. Dezember 1977)

Summary

Diphenylcyclopropenethione reacts with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF to give tetracarbonyl(diphenylcyclopropenethione)iron $(\text{C}_3\text{Ph}_2\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_4$. The crystal structure was determined by single crystal X-ray analysis. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with lattice constants a 1520.3(5), b 1026.1(3), c 933.5(2) pm; α 120.58(2), β 109.36(2), γ 111.72(2)°; Z 2. The molecule consists of an unchanged diphenylcyclopropenethione ligand coordinated via the sulphur atom to an $\text{Fe}(\text{CO})_4$ group in the axial position. The C=S distance is 165.2(7) pm with an Fe—S—C angle of 111.2(2)°.

Zusammenfassung

Diphenylcyclopropenthion reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF zu Tetracarbonyl(diphenylcyclopropenthion)eisen, $(\text{C}_3\text{Ph}_2\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_4$. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten a 1520.3(5), b 1026.1(3), c 933.5(2) pm; α 120.58(2), β 109.36(2), γ 111.72(2)°; Z 2. Das Molekül enthält einen unveränderten Diphenylcyclopropenthion-Liganden, der über das Schwefelatom an eine $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe in der axialen Position gebunden ist. Der C=S-Abstand beträgt 165.2(7) pm, der Fe—S—C-Winkel 111.2(2)°.

Einführung

Thioketone reagieren mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu einer Mischung von zweikernigen Carbonyleisenverbindungen, die als Liganden kein unverändertes Thion mehr enthalten [1,2]. Wir fanden nun, dass bei der Reaktion von Diphenylcyclopropenthion mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF als Hauptprodukt ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex ent-

steht, der als Liganden unverändertes, über das S-Atom gebundenes, Thioketon enthält. Als Nebenprodukt entsteht das bekannte $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$, das sich auch bei der Umsetzung anderer Thione mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bildet [1,2].

Röntgenographische Untersuchungen

Kristalldaten: $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{FeO}_4\text{S}$, Mol.-Gew. 390.20, triklin $P\bar{1}$, Z 2, a 1520.3(5), b 1026.1(3), c 933.5(2) pm, α 120.58(2)°, β 109.36(2)°, γ 111.72(2)°, V 885 $\times 10^6$ pm³, ρ rönt 1.46 g \times cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 10.0 cm⁻¹

Die Verbindung kristallisiert aus einer kaltgesättigten Toluollösung beim Abkühlen in kleinen Rauten. Zur Sammlung der Intensitäten wurde ein Kristall der Grösse 0.2 \times 0.3 \times 0.4 mm auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Graphitmonochromator) vermessen, 1987 symmetrisch unabhängige Reflexe ($F > 3\sigma$) im Bereich $2^\circ < \theta < 25^\circ$ wurden registriert. Bei der Umwandlung der Intensitäten in Strukturfaktoren (Programm AC ALDASO [3]) wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berück-

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON $(\text{C}_3\text{Ph}_2\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_4$

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe	0.1012(1)	-0.2243(1)	-0.0621(1)
S	0.2724(1)	0.1105(2)	0.2605(2)
O(4)	0.2649(4)	-0.2785(7)	-0.1289(7)
O(5)	0.0328(4)	-0.2668(6)	0.1815(6)
O(6)	-0.1087(3)	-0.6493(4)	-0.4673(4)
O(7)	-0.0033(4)	-0.1054(7)	-0.2420(7)
C(1)	0.3593(4)	0.1340(6)	0.4506(7)
C(2)	0.4625(4)	0.2656(6)	0.6666(6)
C(3)	0.3916(4)	0.0640(6)	0.5336(7)
C(4)	0.2027(4)	-0.2561(7)	-0.1008(8)
C(5)	0.0593(4)	-0.2510(7)	0.0892(7)
C(6)	-0.0265(4)	-0.4816(7)	-0.3075(7)
C(7)	0.0395(4)	-0.1460(7)	-0.1676(7)
C(21)	0.5670(4)	0.4727(6)	0.8736(6)
C(22)	0.6509(4)	0.5227(7)	1.0539(7)
C(23)	0.7518(4)	0.7232(6)	1.2478(6)
C(24)	0.7697(4)	0.8740(6)	1.2628(7)
C(25)	0.6870(4)	0.8285(7)	1.0852(7)
C(26)	0.5857(5)	0.6252(6)	0.8914(6)
C(31)	0.3690(4)	-0.1097(7)	0.5055(6)
C(32)	0.4388(4)	-0.0551(7)	0.6896(7)
C(33)	0.4182(4)	-0.2114(7)	0.6658(8)
C(34)	0.3303(4)	-0.4059(7)	0.4625(6)
C(35)	0.2615(4)	-0.4515(7)	0.2783(7)
C(36)	0.2806(4)	-0.2977(7)	0.3014(7)
H(22)	0.644(4)	0.413(6)	1.042(7)
H(23)	0.814(4)	0.756(6)	1.374(7)
H(24)	0.848(4)	1.023(6)	1.404(7)
H(25)	0.694(4)	0.914(6)	1.104(6)
H(26)	0.523(4)	0.582(7)	0.760(7)
H(32)	0.511(4)	0.105(6)	0.852(7)
H(33)	0.472(4)	-0.180(6)	0.790(7)
H(34)	0.317(4)	-0.514(6)	0.443(6)
H(35)	0.196(4)	-0.581(6)	0.137(7)
H(36)	0.238(4)	-0.325(6)	0.184(7)

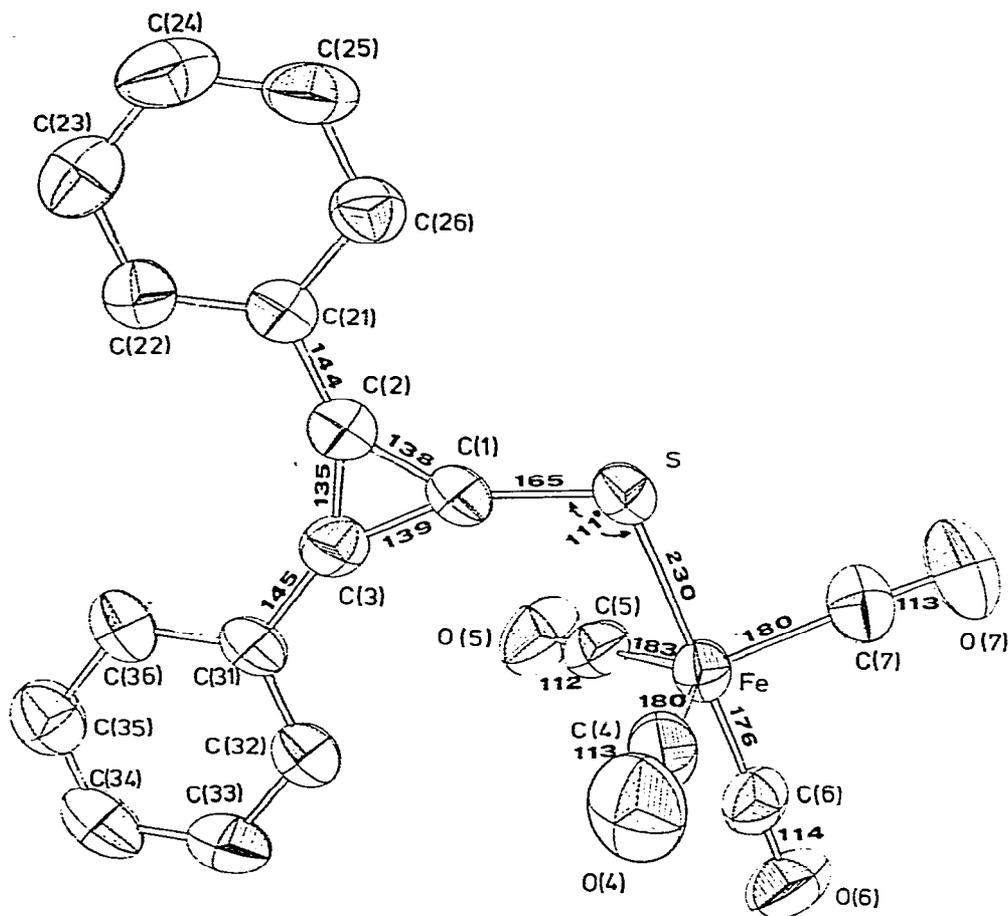


Fig. 1. Molekülstruktur von $(C_3Ph_2S)Fe(CO)_4$ (Abstände in pm).

sichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Die Struktur wurde unter Zuhilfenahme von Direktmethoden (Programmsystem MULTAN 74 [4]) und Fourier-Synthesen (Programm AC FOUPTAT [5]) gelöst. Die abschliessende Verfeinerung (Programm ORXFLS 3 [6], individuelle anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, isotrope Temperaturfaktoren für H-Atome) endete bei einem ungeachteten R -Wert von 0.038.

Die Koordination der Atome sind in Tab. 1 aufgeführt. Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur. Hier finden sich auch die Bindungsabstände und einige Winkel.

Im Molekül liegt eine an das S-Atom des unveränderten Diphenylcyclopropenylthions gebundene $Fe(CO)_4$ -Gruppe vor. Das Fe-Atom ist im wesentlichen trigonalbipyramidal koordiniert.

Die C—Fe—C-Winkel variieren von $88.7(2)$ bis $92.6(3)^\circ$ bzw. $115.2(3)$ bis $126.1(3)^\circ$. Das S-Atom des Liganden besetzt dabei, anders als in den (Olefin)- $Fe(CO)_4$ -Komplexen, eine axiale Position. Der Fe—CO-Abstand gegenüber dem

S-Atom ist signifikant kürzer (175.8(4)) pm als die übrigen Fe—CO-Abstände (gemittelt 181.0 pm). Der gleiche Sachverhalt wird im röntgenographisch untersuchten $(\text{Me}_2\text{C}=\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_5$ [7] gefunden. Verkürzungen der Metall—Co-Bindung in Metallcarbonylkomplexen liegen immer dann vor, wenn CO-Gruppen *trans*-ständig zu Liganden mit schwachen π -Akzeptoreigenschaften angeordnet sind.

Die Bindungslängen im koordinierten Liganden haben im Vergleich zu den Abständen im freien Thion [8] praktisch keine Änderung erfahren. Das Fe-Atom ist mit dem Grundgerüst des koordinierten Liganden annähernd koplanar. Somit kann wie im $(\text{Me}_2\text{C}=\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_5$ [7] angenommen werden, dass am S-Atom sp^2 -Hybridisierung vorliegt und die Wechselwirkung zwischen dem S- und Fe-Atom über ein einsames Elektronenpaar eines solchen Hybridorbitals stattfindet. Hiermit in Übereinstimmung ist ein Fe—S—C-Winkel von $111.2(2)^\circ$. Der Fe—S-Abstand beträgt 230.3(3) pm und ist somit um 7.4 pm kürzer als im $(\text{Me}_2\text{C}=\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_5$ [7]. Da das Fe-Atom gegenüber dem Cr-Atom um etwa diesen Betrag kleiner ist, ergeben sich für beide Verbindungen völlig analoge Bindungsverhältnisse.

Präparativer Teil

Die Umsetzung wurde unter Schutzgas und in getrockneten (Na/K-Legierung) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

2.5 g (11.3 mmol) Diphenylcyclopropenthion [9] und 5.0 g (13.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 150 ml THF vier Stunden bei Raumtemperatur in der Dunkelheit gerührt. Nach Abziehen des THF im Vakuum wird in 250 ml Benzol aufgenommen und über 2 cm Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird erneut im Vakuum eingedampft. Man extrahiert den schwarz-roten Rückstand mit 50 ml Ether und wäscht mit Hexan nach. Durch Umkristallisieren aus Ether erhält man reines (Diphenylcyclopropenthion) $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Ausbeute 2.7 g (61%). Aus der Mutterlauge fallen beim Einengen weitere 0.2 g Substanz aus. Durch Chromatographie der Mutterlauge an Kieselgel (Eluens Hexan) lässt sich als Nebenprodukt 20 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ gewinnen.

Eigenschaften des (Diphenylcyclopropenthion) $\text{Fe}(\text{CO})_4$: Dunkelrote (aus Toluol) Säulen, bzw. hellrote (aus Ether) Nadeln, wenig löslich in Hexan, Pentan, mässig löslich in Ether, gut löslich in Benzol, Toluol, Aceton. Die Verbindung ist in Lösung licht-, luft- und wärmeempfindlich. (Gef.: C, 58.50; H, 2.45; Fe, 14.20; O, 16.83; S, 8.22; Mol.-Gew., 434 (kryosk. in Benzol). $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{FeO}_4\text{S}$ ber.: C, 58.49; H, 2.58; Fe, 14.31; O, 16.40; S, 8.22%; Mol.-Gew., 390.20.) IR-Absorptionen in CS_2 : $\nu(\text{CO})$ 2042, 1959, 1940, 1929 cm^{-1} . ^1H -NMR-Resonanzen in CDCl_3 : zwei getrennte Multipletts bei δ 7.85 und 8.45 ppm.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. T. Eicher (Universität Dortmund) für eine Probe des Diphenylcyclopropenthions, Herrn Dr. J. Kopf für die Vermessung des Kristalls auf dem von der DFG bereitgestellten Einkristalldiffraktometer, der BASF für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

Literatur

- 1 H. Alper und A.S.K. Chan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4905.
- 2 H. Alper und A.S.K. Chan, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 232.
- 3 K. Hoffmann, Dissertation, Universität Hamburg, 1976.
- 4 Modifiziertes Programmsystem nach G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr., A*, 27 (1971) 368.
- 5 J. Kopf, unveröffentlichtes Programm, Hamburg, 1976.
- 6 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, Oak Ridge National Lab., Tennessee, USA, 1971.
- 7 B.A. Karcher und R.A. Jacobson, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 387.
- 8 L.L. Reed und J.P. Schäfer, *Chem. Commun.*, (1972) 528.
- 9 P. Metzner und A. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3138.