

*Journal of Organometallic Chemistry*, 229 (1982) 63–75  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**CYCLOPROPENE ALS KOMPLEXLIGANDEN. DIE BILDUNG  
 NEUARTIGER LIGANDEN BEI DER UMSETZUNG VON  
 DIPHENYLCYCLOPROPENTHION MIT  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . DIE  
 KRISTALLSTRUKTUREN EINES CARBEN-KOMPLEXES MIT EINEM  
 $\text{Fe}_3\text{S}_2$ -CLUSTER,  $\text{C}_3\text{Ph}_2\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_8$ , UND EINER  
 DITHIODIKETON-VERBINDUNG  $\text{C}_6\text{Ph}_4\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$**

GERD DETTLAF, PETER HÜBENER, JÖRG KLIMES 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 23. Oktober 1981)

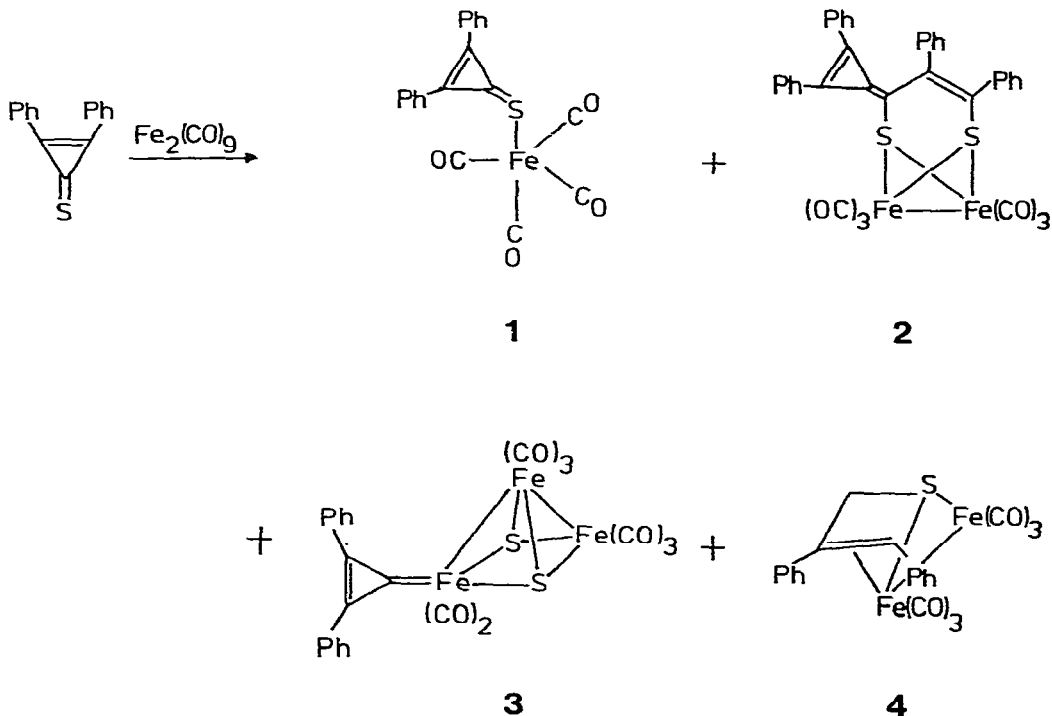
**Summary**

Diphenylcyclopropenethione reacts with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in THF during several days with formation of the following new compounds:  $(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{S}_2)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ , containing a 1,3-dithio-diketone ligand attached to a symmetrical  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  moiety. An X-ray structure determination reveals that the ligand is formed from two cyclopropenethione molecules by opening of one ring and cleavage of a C—S bond.  $(\text{C}_3\text{Ph}_2)\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_8$ , also characterized by X-ray diffraction, is a carbene complex of a tetragonal pyramidal  $\text{Fe}_3\text{S}_2$  cluster. The ligand is formed from cyclopropenethione by S abstraction in a novel reaction for the formation of metal carbene compounds. As a third product  $(\text{C}_2\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  is formed, containing a ferrathiacyclopentene ring coordinated to a  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  group.

**Zusammenfassung**

Diphenylcyclopropenthion reagiert mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in THF während mehrerer Tage unter Bildung folgender neuer Verbindungen:  $(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{S}_2)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ , enthält einen 1,3-Dithioketon-Liganden gebunden an die symmetrische  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass der Ligand aus zwei Cyclopropenthion-Molekülen unter Öffnung eines Rings und Spaltung einer C—S-Bindung entstanden ist.  $(\text{C}_3\text{Ph}_2)\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_8$ , gleichfalls röntgenographisch charakterisiert, ist ein Carben-Komplex eines tetragonal-pyramidalen  $\text{Fe}_3\text{S}_2$ -Clusters. Der Ligand entsteht aus Cyclopropenthion unter S-Abspaltung in einer neuartigen Bildungsweise für Metall-Carben-Verbindungen. Als drittes Produkt bildet sich  $(\text{C}_2\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ , welches einen an die  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gebundenen Ferrathiacyclopenten-Ring enthält.

Cyclopropene und ihre Deviate reagieren mit Eisencarbonylen bevorzugt unter Öffnung des Dreirings [1,2,3]. Bereits früher untersuchten wir auch das Verhalten des S-haltigen Cyclopropens Diphenylcyclopropenthion gegenüber  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in THF bei Raumtemperatur. Dabei wurde die Bildung von  $(\text{C}_3\text{Ph}_2\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_4$  (1) [4] beobachtet. Der unveränderte Ligand wird also über sein S-Atom an eine  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe koordiniert. Diese Reaktion ergibt ferner einige Nebenprodukte, darunter das bekannte  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ . Bei verlängerter Reaktionsdauer konnten wir nunmehr drei weitere Substanzen (2–4) isolieren und charakterisieren. 2 und 3 wurden durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. In 2–4 wird der Ligand in verschiedener Weise verändert.



Der Ligand in 2 ist aus zwei Molekülen des Cyclopropenthions entstanden, wovon ein Dreiring geöffnet wurde. Besonders auffällig ist die durch C–C-Verknüpfung entstandene Vinyltrifulven-Einheit. Tiefgreifende Veränderungen erfolgen auch an den C–S-Bindungen. Die Ausbildung eines 1,3-Dithio-diketon-Systems erfordert nämlich die Spaltung von wenigstens einer C–S-Bindung des ursprünglichen Cyclopropenthions. Die Bindung der  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe erfolgt in symmetrischer Weise an die beiden S-Atome.

Auch in 3 verliert das Cyclopropenthion sein S-Atom und es bildet sich ein Carben-Komplex, bestehend aus Diphenylcyclopropenylyliden und einem tetragonal-pyramidalen  $\text{Fe}_3\text{S}_2$ -Cluster. Formal kann 3 aus  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_6$  durch Ersatz einer CO-Gruppe durch einen Carben-Liganden abgeleitet werden. 3 ist ein seltenes Beispiel für Carben-Eisen-Komplexe ohne Stabilisierung des Liganden durch ein Hetero-Atom. Zudem eröffnet die S-Abspaltung eines Thions einen neuartigen Syntheseweg zu Carben-Komplexen.

Als weitere Verbindung 4 wurde Tricarbonyl [1,2:4-5- $\eta$ -(1,1,1-tricarbonyl-

4,5-diphenyl-1-ferra-2-thia-4-cyclopenten)] eisen,  $(C_2Ph_2CH_2S)Fe_2(CO)_6$ , als nichtkristallisierendes Öl isoliert und durch IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert. 4 entsteht unter Ringöffnung und Hydrierung des an S gebundenen C-Atoms und entspricht der von uns früher [5] beschriebenen und auch röntgenographisch gesicherten Ferra-thia-cyclopentenon-Verbindung  $(C_2H_2C(O)S)Fe_2(CO)_6$ . Demnach enthält 4 eine  $Fe(CO)_3$ -Einheit in einem S-haltigen Heterocyclus, während die zweite  $Fe(CO)_3$ -Gruppe über eine C=C-Doppelbindung, S und Fe an den Ring koordiniert ist.

### Röntgenographische Untersuchungen

Alle Messungen erfolgen mittels eines automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometers nach der  $\theta/2\theta$ -Scan-Methode. Die Strukturen wurden mit Hilfe des SHEL-X-Systems [6] gelöst und verfeinert. Absorptionskorrekturen erfolgten nicht.

#### Hexacarbonyl[1-(diphenylcyclopropenyliden)-2,3-diphenyl-2-propen-1,3-dithiolato]diseisen ( $Fe-Fe$ , 2 $Fe-S$ , 2 $Fe-S'$ ) (2)

Die Verbindung kristallisiert aus Toluol-Hexan-Gemischen in Form braunschwarzer Säulen. Ein Kristall ( $0.2 \times 0.15 \times 0.35$  mm) ergab im Bereich  $\theta < 15^\circ$  3676 symmetrieunabhängige und signifikante ( $F > 3\sigma$ ) Reflexe. Wegen der grossen Anzahl freier Parameter (die asymmetrische Einheit enthält drei Moleküle) wurden die Rechnungen nur für Fe- und S-Atome anisotrop und für C und O isotrop bis  $R$  (ungew.) = 0.078 ausgeführt.

Kristalldaten:  $C_{36}H_{20}Fe_2O_6S_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 12$ ,  $a$  1329.7(2),  $b$  2244.3(5),  $c$  3522.8(9) pm,  $\beta$  93.26(2)°,  $V$   $10.496 \times 10^9$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{rönt.}}$  1.375 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo-K_\alpha)$  9.28 cm<sup>-1</sup>.

Die Strukturparameter sind in Tab. 1, die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel in Tab. 2 aufgeführt. Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur.

(Fortsetzung s. S. 72)

TABELLE 1  
ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN VON 2

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
Fe(11)	0.4922(2)	0.2177(1)	0.4002(1)	
Fe(12)	0.4611(2)	0.2842(1)	0.4563(1)	
S(11)	0.5872(4)	0.2186(2)	0.4546(2)	
S(12)	0.5206(4)	0.3165(2)	0.4915(2)	
C(117)	0.5757(19)	0.1950(11)	0.3673(7)	80(8)
O(117)	0.6317(13)	0.1785(8)	0.3454(5)	106(6)
C(118)	0.4511(15)	0.1491(11)	0.4145(6)	59(7)
O(118)	0.4281(11)	0.1008(8)	0.4246(4)	81(5)
C(119)	0.3855(20)	0.2301(11)	0.3700(7)	78(8)
O(119)	0.3135(12)	0.2380(7)	0.3501(4)	78(5)
C(127)	0.5097(20)	0.3402(14)	0.4863(8)	89(9)
O(127)	0.5487(14)	0.3748(10)	0.5055(6)	127(7)
C(128)	0.4066(16)	0.2385(11)	0.4902(7)	60(7)
O(128)	0.3730(11)	0.2064(8)	0.5120(5)	87(5)
C(129)	0.3464(25)	0.3174(14)	0.4430(9)	115(11)
O(129)	0.2687(15)	0.3349(8)	0.4316(5)	114(6)
C(11)	0.6473(15)	0.3390(9)	0.4111(6)	48(6)
C(12)	0.7217(14)	0.3038(9)	0.4263(6)	43(6)

(fortgesetzt)

TABELLE 1(Fortsetzung)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
C(13)	0.7068(14)	0.2486(9)	0.4454(5)	37(6)
C(14)	0.7778(15)	0.2102(9)	0.4594(5)	39(6)
C(15)	0.8752(16)	0.1853(9)	0.4644(6)	52(7)
C(16)	0.8045(15)	0.1570(10)	0.4818(6)	56(7)
C(111)	0.6598(11)	0.4037(5)	0.4027(5)	48(6)
C(112)	0.6203(11)	0.4271(5)	0.3683(5)	64(7)
C(113)	0.6216(11)	0.4885(5)	0.3621(5)	84(8)
C(114)	0.6625(11)	0.5265(5)	0.3902(5)	83(8)
C(115)	0.7019(11)	0.5031(5)	0.4746(5)	82(8)
C(116)	0.7006(11)	0.4418(5)	0.4309(5)	59(7)
C(121)	0.8294(8)	0.3270(6)	0.4270(5)	46(6)
C(122)	0.8680(8)	0.3446(6)	0.3928(5)	50(7)
C(123)	0.9658(8)	0.3670(6)	0.3924(5)	67(8)
C(124)	1.0250(8)	0.3718(6)	0.4263(5)	78(8)
C(125)	0.9863(8)	0.3542(6)	0.4605(5)	80(8)
C(126)	0.8885(8)	0.3318(6)	0.4609(5)	62(7)
C(151)	0.9825(9)	0.1872(7)	0.4542(5)	69(8)
C(152)	1.0111(9)	0.2095(7)	0.4195(5)	67(7)
C(153)	1.1113(9)	0.2056(7)	0.4099(5)	82(8)
C(154)	1.1829(9)	0.1794(7)	0.4352(5)	98(9)
C(155)	1.1543(9)	0.1571(7)	0.4699(5)	101(9)
C(156)	1.0541(9)	0.1610(7)	0.4794(5)	78(8)
C(161)	0.7780(12)	0.1059(6)	0.5030(4)	55(7)
C(162)	0.8533(12)	0.0657(6)	0.5150(4)	61(7)
C(163)	0.8294(12)	0.0159(6)	0.5363(4)	62(7)
C(164)	0.7302(12)	0.0061(6)	0.5456(4)	56(7)
C(165)	0.6548(12)	0.0462(6)	0.5336(4)	61(7)
C(166)	0.6787(12)	0.0961(6)	0.5123(4)	56(7)
Fe(21)	0.1100(2)	0.7108(1)	0.2867(1)	
Fe(22)	0.1105(2)	0.6893(1)	0.2165(1)	
S(21)	0.2374(4)	0.6653(2)	0.2589(2)	
S(22)	0.0157(4)	0.6396(2)	0.2563(2)	
C(217)	0.1213(16)	0.6781(10)	0.3318(7)	62(7)
O(217)	0.1334(12)	0.6519(8)	0.3607(5)	94(6)
C(218)	0.1865(17)	0.7726(11)	0.2938(6)	61(7)
O(218)	0.2376(12)	0.8164(8)	0.2978(4)	90(5)
C(219)	0.0036(21)	0.7517(12)	0.2927(7)	90(9)
O(219)	0.0701(14)	0.2831(9)	0.2053(5)	115(6)
C(227)	0.1197(17)	0.6384(12)	0.1795(8)	75(8)
O(227)	0.1223(12)	0.6071(8)	0.1537(5)	101(6)
C(228)	0.1877(16)	0.7472(12)	0.2018(6)	75(8)
O(228)	0.2395(12)	0.7867(8)	0.1930(5)	95(6)
C(229)	0.0040(21)	0.7255(12)	0.1996(7)	87(9)
O(229)	0.0745(14)	0.2473(8)	0.3110(5)	99(6)
C(21)	0.0602(14)	0.5682(9)	0.2710(5)	41(6)
C(22)	0.1598(14)	0.5502(8)	0.2765(5)	34(6)
C(23)	0.2442(15)	0.5901(9)	0.2705(5)	38(6)
C(24)	0.3416(16)	0.5680(9)	0.2709(5)	45(6)
C(25)	0.4473(15)	0.5782(9)	0.2664(5)	42(6)
C(26)	0.4160(13)	0.5218(9)	0.2704(5)	30(6)
C(211)	-0.0258(9)	0.5288(6)	0.2776(5)	46(7)
C(212)	-0.0546(9)	0.5190(6)	0.3145(5)	53(7)
C(213)	-0.1358(9)	0.4816(6)	0.3209(5)	93(9)
C(214)	-0.1882(9)	0.4541(6)	0.2902(5)	72(8)
C(215)	-0.1594(9)	0.4638(6)	0.2533(5)	84(8)
C(216)	-0.0782(9)	0.5012(6)	0.2470(5)	57(7)
C(221)	0.1783(9)	0.4919(5)	0.2936(4)	27(6)
C(222)	0.2026(9)	0.4885(5)	0.3326(4)	36(6)

(fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
C(223)	0.2080(9)	0.4332(5)	0.3506(4)	53(7)
C(224)	0.1892(9)	0.3812(5)	0.3297(4)	55(7)
C(225)	0.1650(9)	0.3846(5)	0.2907(4)	55(7)
C(226)	0.1595(9)	0.4399(5)	0.2726(4)	43(6)
C(251)	0.5315(9)	0.6174(7)	0.2598(4)	42(6)
C(252)	0.6268(9)	0.5917(7)	0.2652(4)	56(7)
C(253)	0.7127(9)	0.6259(7)	0.2602(4)	63(7)
C(254)	0.7034(9)	0.6857(7)	0.2499(4)	69(7)
C(255)	0.6081(9)	0.7114(7)	0.2445(4)	83(8)
C(256)	0.5222(9)	0.6773(7)	0.2495(4)	69(7)
C(261)	0.4504(10)	0.4614(5)	0.2691(4)	39(6)
C(262)	0.4200(10)	0.4171(5)	0.2938(4)	46(6)
C(263)	0.4610(10)	0.3600(5)	0.2921(4)	61(7)
C(264)	0.5324(10)	0.3472(5)	0.2658(4)	66(7)
C(265)	0.5628(10)	0.3914(5)	0.2411(4)	72(8)
C(266)	0.5218(10)	0.4485(5)	0.2427(4)	67(7)
Fe(31)	0.2515(2)	0.4242(1)	0.1517(1)	
Fe(32)	0.2836(2)	0.4512(1)	0.0838(1)	
S(31)	0.4047(4)	0.4326(2)	0.1290(2)	
S(32)	0.2247(4)	0.3624(2)	0.1019(2)	
C(317)	0.2747(16)	0.3721(11)	0.1892(7)	65(7)
O(317)	0.2951(11)	0.3376(7)	0.2129(5)	87(5)
C(318)	0.2766(17)	0.4916(12)	0.1759(7)	69(8)
O(318)	0.3022(12)	0.5375(8)	0.1881(5)	95(6)
C(319)	0.1230(29)	0.4332(15)	0.1558(10)	147(13)
O(319)	0.0356(17)	0.4373(9)	0.1554(6)	139(8)
C(327)	0.3481(17)	0.4342(10)	0.0439(7)	63(7)
O(327)	0.3971(12)	0.4234(7)	0.0183(5)	87(5)
C(328)	0.3105(17)	0.5286(13)	0.0872(7)	73(8)
O(328)	0.3253(11)	0.5790(8)	0.0903(4)	88(5)
C(329)	0.1655(23)	0.4638(12)	0.0636(8)	105(10)
O(329)	0.0818(15)	0.4743(8)	0.0513(5)	113(6)
C(31)	0.3113(14)	0.3041(8)	0.1068(5)	35(6)
C(32)	0.4139(14)	0.3097(9)	0.1133(5)	35(6)
C(33)	0.4640(15)	0.3648(9)	0.1201(5)	44(6)
C(34)	0.5675(17)	0.3732(9)	0.1213(6)	48(7)
C(35)	0.6522(14)	0.4114(10)	0.1298(6)	46(6)
C(36)	0.6699(15)	0.3592(10)	0.1151(6)	49(7)
C(311)	0.2539(9)	0.2459(5)	0.1068(5)	39(6)
C(312)	0.2494(9)	0.2128(5)	0.1401(5)	59(7)
C(313)	0.1923(9)	0.1606(5)	0.1402(5)	62(7)
C(314)	0.1398(9)	0.1417(5)	0.1070(5)	67(7)
C(315)	0.1443(9)	0.1748(5)	0.0737(5)	73(8)
C(316)	0.2014(9)	0.2270(5)	0.0735(5)	64(7)
C(321)	0.4746(9)	0.2525(5)	0.1193(4)	46(6)
C(322)	0.5357(9)	0.2445(5)	0.1525(4)	55(7)
C(323)	0.5895(9)	0.1916(5)	0.1582(4)	60(7)
C(324)	0.5823(9)	0.1467(5)	0.1308(4)	56(7)
C(325)	0.5213(9)	0.1546(5)	0.0977(4)	62(7)
C(326)	0.4674(9)	0.2075(5)	0.0919(4)	43(6)
C(351)	0.6911(12)	0.4692(5)	0.1416(4)	50(7)
C(352)	0.6283(12)	0.5133(5)	0.1551(4)	55(7)
C(353)	0.6676(12)	0.5691(5)	0.1652(4)	65(7)
C(354)	0.7698(12)	0.5807(5)	0.1619(4)	70(8)
C(355)	0.8326(12)	0.5367(5)	0.1484(4)	75(8)
C(356)	0.7933(12)	0.4809(5)	0.1383(4)	63(7)
C(361)	0.7395(11)	0.3151(6)	0.0990(4)	48(6)
C(362)	0.8428(11)	0.3235(6)	0.1062(4)	66(7)
C(363)	0.9112(11)	0.2868(6)	0.0888(4)	71(7)
C(364)	0.8764(11)	0.2417(6)	0.0642(4)	79(8)

(fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
C(365)	0.7731(11)	0.2332(6)	0.0570(4)	70(7)
C(366)	0.7047(11)	0.2699(6)	0.0744(4)	65(7)

Die Isotropen Temperaturfaktoren haben die Form:  $T = \exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta)/\lambda^2] \cdot (10^{-3})$ . Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^{*b^{*}}hk + 2U_{13}a^{*c^{*}}hl + 2U_{23}b^{*c^{*}}kl)] \cdot (10^{-3})$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(11)	26(2)	52(2)	59(2)	9(2)	1(2)	-3(2)
Fe(12)	26(2)	54(2)	73(3)	2(2)	1(2)	1(2)
S(11)	27(4)	55(4)	70(5)	13(4)	4(3)	-3(3)
S(12)	25(4)	50(4)	70(5)	12(4)	-9(3)	-3(3)
Fe(21)	31(2)	46(2)	65(3)	-3(2)	3(2)	4(2)
Fe(22)	36(2)	46(2)	63(3)	4(2)	-10(2)	10(2)
S(21)	26(4)	39(4)	63(5)	2(3)	-5(3)	-3(3)
S(22)	29(4)	51(4)	75(5)	3(4)	-3(3)	9(3)
Fe(31)	24(2)	69(3)	69(3)	-7(2)	0(2)	10(2)
Fe(32)	28(2)	53(3)	64(3)	-2(2)	-12(2)	4(2)
S(31)	29(4)	53(4)	65(5)	-8(4)	-7(3)	-1(3)
S(32)	19(4)	56(4)	75(5)	1(4)	-5(3)	0(3)

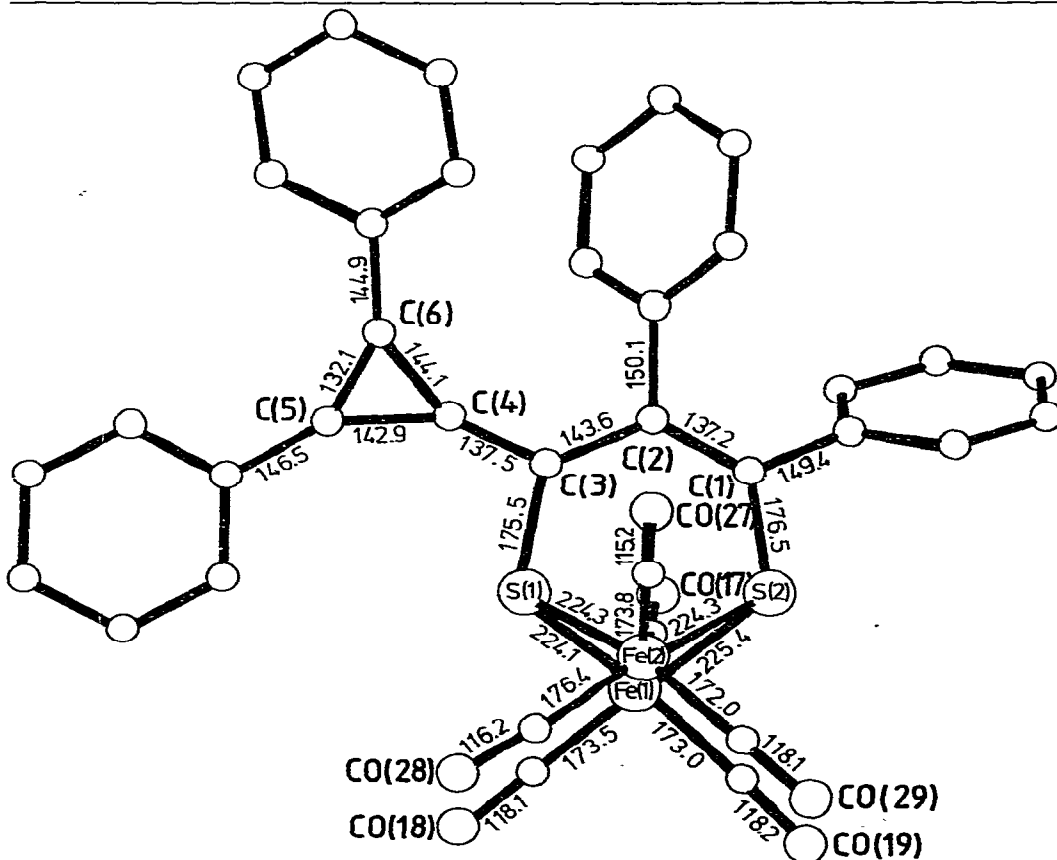


Fig. 1. Molekülstruktur von 2 (Abstände in pm).

TABELLE 2  
BINDUNGSLÄNGEN UND WINKEL IN 2

Atome	Abstände (pm) in den Molekülen			Mittelwerte
	1	2	3	
<i>Fe—Fe- und Fe—S-Abstände</i>				
Fe(1)—Fe(2)	253.0(4)	252.1(4)	252.6(5)	252.6(5)
Fe(1)—S(1)	223.7(6)	224.8(6)	223.8(6)	224.1(6)
Fe(1)—S(2)	225.1(6)	226.3(6)	224.8(6)	225.4(8)
Fe(2)—S(1)	223.5(6)	225.5(6)	223.8(6)	224.3(11)
Fe(2)—S(2)	224.7(7)	223.6(7)	224.5(6)	224.3(6)
<i>Fe—CO-System</i>				
Fe—C	173.7 (Mittelwert)			
C—O	117.1 (Mittelwert)			
<i>Ligand</i>				
S(1)—C(3)	177.4(20)	173.8(20)	175.2(21)	175.5(18)
S(2)—C(1)	177.2(20)	177.7(20)	174.5(19)	176.5(17)
C(3)—C(2)	142.9(29)	146.1(27)	141.8(28)	143.6(22)
C(2)—C(1)	135.2(28)	138.7(27)	137.6(26)	137.2(18)
C(3)—C(4)	135.0(28)	138.7(29)	138.7(30)	137.5(21)
C(4)—C(5)	141.3(29)	144.1(29)	143.3(29)	142.9(18)
C(5)—C(6)	131.4(30)	134.2(28)	130.6(30)	132.1(19)
C(4)—C(6)	146.4(30)	143.3(28)	142.7(30)	144.1(20)
Atome	Winkel (°) in den Molekülen			Mittelwerte
	1	2	3	
<i>Winkel im Fe—S-System</i>				
S(1)—Fe(1)—S(2)	83.5(2)	83.4(2)	83.1(2)	83.3(2)
S(1)—Fe(2)—S(2)	83.7(2)	83.8(2)	83.2(2)	83.6(3)
Fe(1)—S(1)—Fe(2)	68.9(2)	68.1(2)	68.7(2)	68.6(4)
Fe(1)—S(2)—Fe(2)	68.5(2)	68.1(2)	68.4(2)	68.3(2)
Fe(1)—Fe(2)—S(1)	55.6(2)	55.8(2)	55.6(2)	55.7(1)
Fe(2)—Fe(1)—S(1)	55.5(2)	56.1(2)	55.6(2)	55.7(3)
Fe(1)—Fe(2)—S(2)	55.8(2)	56.4(2)	55.9(2)	56.0(3)
Fe(2)—Fe(1)—S(2)	55.7(2)	55.4(2)	55.7(2)	55.6(2)
<i>Winkel im Fe—CO-System</i>				
C(17)—Fe(1)—C(18)	99(1)	101(1)	101(1)	100(1)
C(18)—Fe(1)—C(19)	94(1)	92(1)	91(1)	92(2)
C(19)—Fe(1)—C(17)	99(1)	98(1)	98(1)	98(1)
C(17)—Fe(1)—Fe(2)	147(1)	144(1)	146(1)	146(2)
C(18)—Fe(1)—Fe(2)	103(1)	105(1)	103(1)	104(1)
C(19)—Fe(1)—Fe(2)	103(1)	106(1)	106(1)	104(2)
C(27)—Fe(2)—C(28)	99(1)	102(1)	99(1)	100(1)
C(28)—Fe(2)—C(29)	93(1)	92(1)	92(1)	92(1)
C(29)—Fe(2)—C(27)	98(1)	98(1)	101(1)	99(2)
C(27)—Fe(2)—Fe(1)	146(1)	150(1)	147(1)	148(2)
C(28)—Fe(2)—Fe(1)	106(1)	100(1)	102(1)	103(3)
C(29)—Fe(2)—Fe(1)	103(1)	102(1)	104(1)	103(1)
Fe—C—O	173(3) bis 179(2)			

TABELLE 3  
ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN VON 3

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}$ (U)	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	0.0345(2)	0.2024(1)	0.6930(1)	37(1)	37(1)	26(1)	11(1)	-10(1)	8(1)
Fe(2)	0.0983(2)	0.3263(1)	0.5915(1)	32(1)	42(1)	29(1)	14(1)	-7(1)	6(1)
Fe(3)	-0.2315(2)	0.2471(1)	0.5138(1)	35(1)	45(1)	37(1)	18(1)	-14(1)	7(1)
S(1)	-0.0282(3)	0.1382(2)	0.5198(2)	43(1)	37(1)	30(1)	9(1)	-9(1)	11(1)
S(2)	-0.1305(3)	0.3303(2)	0.6855(2)	37(1)	39(1)	32(1)	14(1)	-3(1)	12(1)
C(10)	0.2108(13)	0.1227(7)	0.6879(6)	52(6)	36(5)	33(5)	-4(4)	-11(4)	2(4)
O(10)	0.3248(9)	0.0752(6)	0.6937(5)	59(4)	69(5)	63(4)	14(4)	-13(3)	37(4)
C(11)	-0.1181(13)	0.1074(8)	0.7132(6)	60(6)	43(5)	32(5)	10(4)	-8(4)	21(5)
O(11)	-0.2255(11)	0.0415(6)	0.7252(6)	84(5)	65(5)	66(5)	29(4)	5(4)	0(4)
C(20)	0.0915(12)	0.4716(9)	0.6163(7)	52(6)	62(7)	47(6)	31(5)	-4(4)	-1(5)
O(20)	0.0815(11)	0.5651(7)	0.6338(6)	110(7)	54(5)	89(6)	38(4)	-1(5)	5(4)
C(21)	0.2990(10)	0.3534(7)	0.6758(6)	20(4)	48(5)	37(5)	4(4)	-20(4)	1(4)
O(21)	0.4363(9)	0.3820(7)	0.7274(5)	41(4)	103(6)	61(4)	33(4)	-7(4)	8(4)
C(22)	0.1956(12)	0.2932(8)	0.4736(8)	36(5)	62(6)	52(6)	28(5)	-14(5)	-1(4)
O(22)	0.2552(10)	0.2669(7)	0.3972(5)	83(5)	104(6)	39(4)	26(4)	14(4)	7(4)
C(30)	-0.4332(14)	0.1591(8)	0.5075(7)	61(7)	44(5)	42(5)	12(4)	-7(5)	20(5)
O(30)	-0.5683(10)	0.1034(6)	0.5048(6)	48(4)	65(5)	100(5)	35(4)	1(4)	4(4)
C(31)	-0.3161(13)	0.3744(9)	0.5305(8)	46(6)	70(7)	67(7)	37(6)	-21(5)	-1(5)
O(31)	-0.3684(11)	0.4582(7)	0.5459(7)	90(6)	78(6)	134(5)	58(6)	-12(5)	41(5)
C(32)	-0.2330(13)	0.1976(9)	0.3740(8)	66(7)	68(7)	44(5)	30(5)	-14(5)	17(5)
O(32)	-0.2307(13)	0.1653(7)	0.2865(6)	152(8)	100(6)	37(5)	28(4)	-15(5)	6(6)



C(12)	0.1186(10)	0.2986(7)	0.8384(6)	29(4)	49(5)	28(4)	12(4)	-2(3)	10(4)
C(13)	0.1800(10)	0.4068(7)	0.9227(6)	33(5)	51(5)	28(4)	13(4)	1(3)	12(4)
C(14)	0.1820(11)	0.3121(8)	0.9390(6)	41(5)	63(6)	30(5)	21(4)	7(4)	17(4)
C(131)	0.2204(10)	0.5290(7)	0.8615(6)	30(4)	45(5)	32(4)	9(4)	-1(3)	7(4)
C(132)	0.1691(13)	0.5832(9)	0.8996(7)	63(6)	58(7)	36(5)	15(5)	1(5)	13(5)
C(133)	0.2129(15)	0.6991(9)	0.9343(8)	77(7)	53(7)	56(6)	20(6)	3(5)	11(5)
C(134)	0.3088(15)	0.7654(9)	1.0325(9)	66(7)	41(6)	86(9)	19(6)	14(6)	4(5)
C(135)	0.3587(14)	0.7154(9)	1.0963(9)	46(6)	55(7)	60(7)	3(6)	-12(5)	2(6)
C(136)	0.3102(12)	0.5992(9)	1.0614(7)	41(5)	61(7)	37(5)	9(5)	-4(4)	9(5)
C(141)	0.2248(12)	0.2555(9)	1.0041(7)	48(5)	67(6)	42(5)	33(5)	-3(4)	13(5)
C(142)	0.2898(17)	0.3189(12)	1.1086(8)	93(9)	92(9)	44(6)	40(6)	-9(6)	7(7)
C(143)	0.3316(22)	0.2637(16)	1.1698(10)	146(13)	126(13)	52(8)	52(9)	-22(8)	6(11)
C(144)	0.3050(24)	0.1496(17)	1.1300(13)	156(15)	132(15)	94(11)	82(12)	-25(10)	19(12)
C(145)	0.2373(22)	0.0843(14)	1.0257(13)	143(14)	87(11)	108(12)	72(10)	-1(10)	25(10)
C(146)	0.1975(16)	0.1381(10)	0.9630(9)	85(8)	73(8)	62(7)	40(6)	-11(6)	5(6)
H(132)	0.117(11)	0.537(7)	0.834(7)	50(20)					
H(133)	0.210(13)	0.750(9)	0.900(8)	90(30)					
H(134)	0.349(11)	0.840(7)	1.051(6)	40(20)					
H(135)	0.421(15)	0.751(10)	1.155(9)	90(40)					
H(136)	0.331(12)	0.566(8)	1.102(7)	70(30)					
H(142)	0.326(15)	0.396(9)	1.127(9)	90(40)					
H(143)	0.357(19)	0.308(12)	1.224(12)	150(50)					
H(144)	0.348(20)	0.107(13)	1.174(12)	160(60)					
H(145)	0.229(15)	0.011(9)	0.996(9)	80(40)					
H(146)	0.155(14)	0.100(9)	0.904(9)	100(30)					

In der hochsymmetrischen  $S_2Fe_2(CO)_6$ -Einheit ( $C_{2v}$ -Symmetrie) befindet sich jedes Fe-Atom genau in der Grundfläche einer tetragonalen Pyramide, deren Basiseckpunkte von zwei S- und zwei äquatorialen CO-Gruppen gebildet werden. Die Fe-Atome sind dabei geringfügig in Richtung der dritten (axialen) CO-Gruppen verschoben. Das Strukturelement  $S_2Fe_2(CO)_6$  entsteht somit durch Verknüpfung der Pyramiden-Basisflächen über eine gemeinsame S—S-Kante. Der gemittelte Bindungswinkel an den Brücken-S-Atomen zu den Fe-Atomen beträgt  $68.4^\circ$ . Zur Erklärung dieses ungewöhnlich kleinen Wertes kann eine gebogene Fe—Fe-Bindung ("bent-bond") herangezogen werden.

Für die Fe—S—C-Winkel findet man im Mittel  $112^\circ$ , was auf eine  $sp^3$ -Hybridisierung an den S-Atomen hinweist. Die vier Fe—S-Bindungen betragen fast einheitlich 224 pm.

*Octacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)di- $\mu_3$ -thiotri Eisen (2 Fe—Fe) (3)*

Dunkelrote Plättchen aus Diethylether bei  $-30^\circ C$ . Ein Kristall ( $0.3 \times 0.1 \times 0.4$  mm) ergab bis  $\theta = 22.5^\circ$  2580 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe. Die Verfeinerung (H-Atome isotrop, alle anderen Atome anisotrop) wurde bei  $R$  (ungew.) = 0.052 abgeschlossen.

Kristalldaten:  $C_{23}H_{10}Fe_3O_8S_2$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a$  761.3(6),  $b$  1297.9(12),  $c$  1420.0(13) pm,  $\alpha$  114.63(3),  $\beta$  96.08(4),  $\gamma$  96.88(4)°,  $V$   $1.247 \times 10^9$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{rönt.}}$  1.720 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$  18.40 cm<sup>-1</sup>.

Tab. 3 enthält die Strukturparameter, Tab. 4 die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel; eine Zeichnung von **3** findet sich in Fig. 2.

Im Carben-Komplex **3** bildet der  $Fe_3S_2$ -Cluster eine verzernte tetragonale Pyramide, wobei in der Grundfläche die gemittelten Winkel an Fe  $80.9^\circ$  und an S  $98.4^\circ$  betragen. Die Atome der Grundfläche weichen auch signifikant ( $\pm 9.2$  pm) von der besten Ebene ab. Im Vergleich zu  $Fe_3S_2(CO)_9$  [7] zeigen die entsprechenden Fe—Fe- und Fe—S-Abstände nur geringe Abweichungen. Fe(1) und Fe(3) haben eine stark verzernte oktaedrische Umgebung, während Fe(2) siebenfach koordiniert ist. Die CO-Gruppen 31, 32, 10 sowie die Fe—C(12)-Bindung liegen annähernd in der Ebene der Pyramidenbasis *trans* zu den S-Atomen. Die CO-Gruppen 11 und 30 stehen dazu etwa senkrecht und haben die kleinsten Fe—CO-Abstände (172.5(11) und 177.0(10) pm). Die Orientierung der CO-Gruppen am Fe(2)-Atom weicht deutlich von derjenigen in reinem  $Fe_3S_2(CO)_9$  [7] ab, entspricht aber der Anordnung von  $Fe_3S_2(CO)_9$  in seinem Mischkristall mit  $Fe_2S_2(CO)_6$  [8].

Im Vergleich zu anderen Fe-Carben-Komplexen [9,10,11] ist die Fe(1)—C(12)-Bindung (190.1 pm) ziemlich kurz, erreicht jedoch nicht den im Vinylcarben-Komplex  $[\eta^3-C_4Ph_2O_2=C(\text{Ph})-C(\text{Ph})]Fe(CO)_3$  [3] beobachteten extrem kurzen Wert (183.4 pm).

Der Cyclopropen-Ring zeigt im Mittel nur wenig längere C—C-Abstände als im aromatischen Cyclopropylium-Kation (137.3 ppm) [12], aber die formale Doppelbindung C(13)—C(14) (134.4 pm) ist signifikant kürzer als die beiden formalen Einfachbindungen C(12)—C(13) (139.5) und C(12)—C(14) (138.9). Wie im freien Diphenylcyclopropenthion sind auch in **3** die Phenylringe annähernd koplanar mit dem Dreiring. Die  $C_3$ -Ebene ist gegenüber der Pyramidenbasis des  $Fe_3S_2$ -Clusters um  $41.8^\circ$  geneigt, sie teilt etwa den Winkel zwischen den CO-Gruppen 10 und 11.

TABELLE 4  
BINDUNGSABSTÄNDE UND WINKEL IN 3

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
<b>Fe-S Cluster</b>		<b>Fe-CO-System</b>	
Fe(1)-Fe(2)	260.7(2)	Fe-C	172.5(11) bis 181.2(11)
Fe(2)-Fe(3)	253.5(2)	C-O	113.4(10) bis 118.9(14)
Fe(1)···Fe(3)	336.7(2)	<b>Carben-Ligand</b>	
Fe(1)-S(1)	221.8(2)	Fe(i)-C(12)	190.1(7)
Fe(1)-S(2)	222.9(3)	C(12)-C(13)	139.5(9)
Fe(2)-S(1)	225.5(2)	C(12)-C(14)	138.9(12)
Fe(2)-S(2)	229.7(3)	C(13)-C(14)	134.4(15)
Fe(3)-S(1)	223.6(3)	<b>Phenylringe</b>	
Fe(3)-S(2)	221.7(2)	C-C (Mittel)	136.3(28)
S(1)···S(2)	288.6(3)	C-H (Mittel)	88(16)

Atome	Winkel (°)
<b>Fe-CO System</b>	
Fe(2)-C(21)-O(21)	171.4(10)
übrige Fe-C-O	174.2(8) bis 178.6(8)
<b>Carben-Ligand</b>	
C(13)-C(12)-C(14)	57.7(6)
C(12)-C(13)-C(14)	60.9(6)
C(12)-C(14)-C(13)	61.4(7)

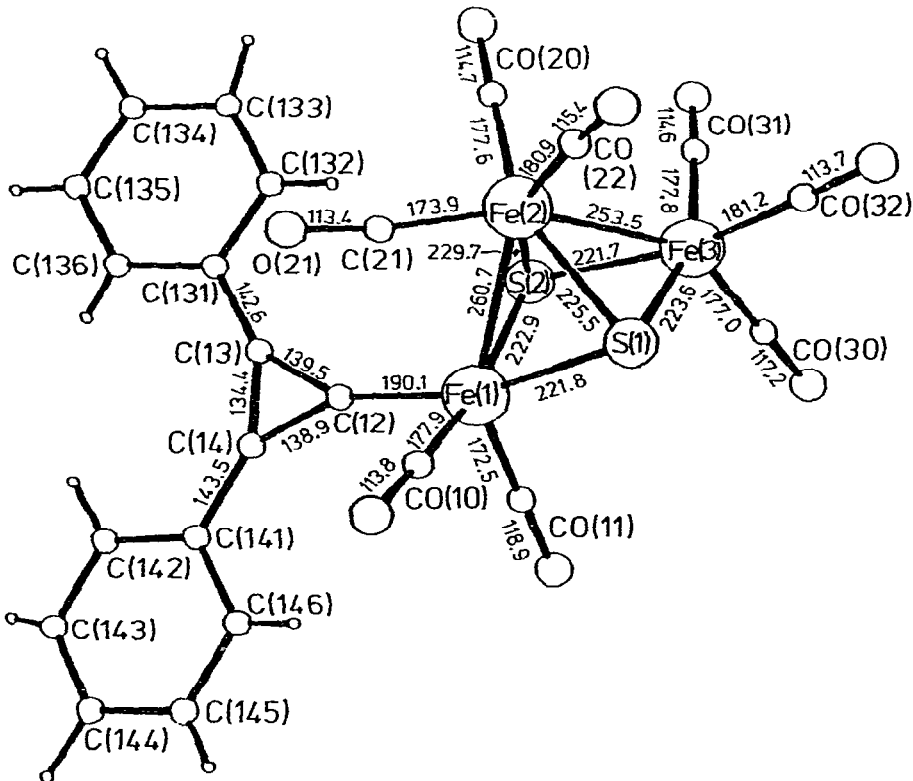


Fig. 2. Molekülstruktur von 3 (Abstände in pm).

## Präparativer Teil

Die Umsetzungen wurden unter Schutzgas und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Diphenylcyclopropenthion wurde durch Schwefelung [13] von Diphenylcyclopropenon [14] erhalten.

0.96 g (4.3 mmol) Diphenylcyclopropenthion und 4.92 g (13.5 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  werden in 100 ml THF bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss vier Tage lang gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der fast schwarze Rückstand mit 30 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (5 cm  $\phi$ , 50 cm) chromatographiert. Mit Petrolether eluiert man rotvioletttes  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$  (120 mg, 12%), mit Petrolether/Toluol (6/1) orangegelbes 4 (200 mg; 10%) und orangebraunes 2 (180 mg; 11%), mit Petrolether/Toluol (4/1) dunkelrotes 3 (100 mg; 7%). Weitere nicht trennbare Produkte lassen sich mit Toluol und stärker polaren Lösungsmitteln eluieren. 1 wird bei diesen gegenüber früher [4] veränderten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

2,  $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ , bildet braunschwarze Prismen aus Toluol/Hexan, Schmp.  $176^\circ\text{C}$  (Zers.). Es ist gut löslich in Toluol und Aceton, wenig in Hexan. (Gef.: C, 59.29; H, 2.80; Fe, 14.95; S, 8.74; Ber.: C, 59.69; H, 2.78; Fe, 15.42; S, 8.85%). IR-Absorptionen in Hexan:  $\nu(\text{CO})$  2065, 2030, 1995, 1988  $\text{cm}^{-1}$ .

3,  $\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{Fe}_3\text{O}_8\text{S}_2$ , bildet rotviolette Säulen aus Toluol/Hexan und dunkelrote Plättchen aus Diethylether, Schmp.  $157\text{--}159^\circ\text{C}$  (Zers.). 3 ist gut löslich in Ether, Toluol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , kaum in Hexan (Gef.: C, 45.94; H, 1.92; Fe, 22.69%. Mol. Gew. 646  $\text{g mol}^{-1}$  (MS). Ber.: C, 42.76; H, 1.56; Fe, 25.94%; 646  $\text{g mol}^{-1}$ ). IR-Absorptionen in Toluol:  $\nu(\text{CO})$ , 2070, 2040, 2027, 2013, 2003, 1969  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen in  $\text{CDCl}_3$ : zwei getrennte Multipletts bei  $\delta$  7.8 (6 H) und 8.3 (4 H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  123.0 [C(13), C(14)], 129.9 und 132.1 [Phenyl], 180.6 [C(12)], 198.8, 206.1 und 211.3 [CO] ppm.

4,  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}$ , orangeroes Öl, gut löslich in Hexan, Toluol,  $\text{CHCl}_3$  (Gef.: 504  $\text{g mol}^{-1}$  (MS), Ber.: 504.08). IR-Absorptionen in Hexan:  $\nu(\text{CO})$  2078, 2037.5, 2012, 2000, 1989.5, 1983  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen in  $\text{CDCl}_3$ : Dublett bei  $\delta$  3.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $J$  3.5 Hz), Multiplett bei 7.1–7.5 (Phenyl) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  54.9 ( $\text{CH}_2$ ), 126.8 bis 128.8 (Phenyl) 209.1 (CO) ppm, die beiden olefinischen C-Atome wurden nicht beobachtet.

## Dank

Wir danken den Herren Dr. J. Kopf und D. Melzer für die Vermessung der Kristalle auf einem von der DFG zur Verfügung gestellten Einkristalldiffraktometer. Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte unsere Forschungen durch Sachmittel.

## Literatur

- 1 G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, Chem. Ber., 111 (1978) 3019.
- 2 J. Klimes und E. Weiss, Chem. Ber., im Druck.
- 3 J. Klimes und E. Weiss, Angew. Chem., im Druck.
- 4 G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 95.
- 5 K. Hoffmann und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 128 (1977) 225.

- 6 SHEL-X, G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.
- 7 P. Hübener, Dissertation Hamburg 1981.
- 8 C.H. Wei und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 493.
- 9 G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2714.
- 10 E.O. Fischer, E. Winkler, G. Huttner und D. Regler, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 214. G. Huttner und D. Regler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2726.
- 11 P.E. Riley, R.E. Davis, N.T. Allison and W.M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2458.
- 12 M. Sundaralingam und L.H. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 198.
- 13 P. Metzner und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. France*, 39 (1972) 3138.
- 14 R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R.A. Petersen und J. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1320.