

Journal of Organometallic Chemistry, 439 (1992) 65–77
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22797

Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂L, Dicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen-Komplexe mit den Liganden L = Ethen, Diphenylethin und SO₂ *

Frank Meier-Brocks, Reinhard Albrecht und Erwin Weiss

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

(Eingegangen den 25. März 1992)

Abstract

The ethene ligand in Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(η²-C₂H₄) (1) can be substituted by reaction of 1 with diphenylethine leading to formation of the previously known Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(η²-C₂Ph₂) (3). This reaction represents a new path to the hitherto rare mononuclear η²-alkyne iron complexes. Another related compound, Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(SO₂) (4) was found unexpectedly upon reacting 1 with thiophenedioxide, and was prepared subsequently from 1 and SO₂.

Compounds 1, 3 and 4 have been characterized by crystal structure analyses. Their structures are very similar, having trigonal-bipyramidal coordination of the iron atom and phosphite groups in *trans* positions. They only differ by the ligands ethene, diphenylethine or SO₂ in equatorial positions.

Zusammenfassung

Der Ethen-Ligand in Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(η²-C₂H₄) (1) wird bei der Reaktion mit Diphenylethin unter Bildung des bereits bekannten Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(η²-C₂Ph₂) (3) substituiert. Diese Reaktion stellt einen neuen Weg zu den bisher noch seltenen einkernigen η²-Alkin-eisen-Komplexen dar. Als weitere analog gebaute Verbindung wurde Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(SO₂) (4) unerwartet bei der Umsetzung von 1 mit Thiophendioxid erhalten und daraufhin gezielt aus 1 und SO₂ synthetisiert.

Die Verbindungen 1, 3 und 4 wurden röntgenographisch charakterisiert. Ihre Strukturen sind sehr ähnlich mit trigonal-bipyramidaler Koordination des Eisenatoms und *trans*-ständigen Phosphit-Liganden. Sie unterscheiden sich nur durch die in äquatorialer Position gebundenen Liganden Ethen, Diphenylethin oder SO₂.

Correspondence to: Professor E. Weiss.

* Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

Einleitung

Das Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ist Baustein wichtiger Organometallverbindungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, speziell mit Monoolefinen. Als einfachsten Vertreter erhielten wir bereits 1963 [1] das thermolabile $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ durch Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Ethen unter Druck. Elektronenziehende Substituenten am Olefin verstärken die Metall–Olefin-Bindung erheblich, wie systematische Untersuchungen mit verschiedenen Liganden, z.B. Malein-, Fumar- und Acrylsäure sowie deren Derivate belegen [2–4].

Demgegenüber kennt man kaum analoge Verbindungen mit Alkinen. Beispielsweise verläuft die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Acetylen (unter Druck) [5] sehr uneinheitlich. Gleiches gilt für die ausführlich untersuchten Umsetzungen mit substituierten Alkinen, speziell mit Diphenylethin [6–9]. Mit jeweils nur geringen Ausbeuten entstehen zahlreiche interessante Verbindungen, doch waren dabei $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_2)$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ nicht faßbar. Die Produkte enthalten Liganden, die meist aus mehreren Alkinen, evtl. unter Einbau von Kohlenmonoxid bestehen, wie z.B. Cyclobutadien, Cyclopentadienon oder Cycloheptatrienon. Auffallend ist auch die häufige Bildung von Organoverbindungen mit zwei und mehr Metallatomen (Clusterverbindungen), beispielsweise bei den Ferrolen, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{R}_2)_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$ u.a.). Die Vielzahl der aus Metallcarbonylen und Alkinen gebildeten Produkte spricht für mehrere unterschiedliche Reaktionsmechanismen.

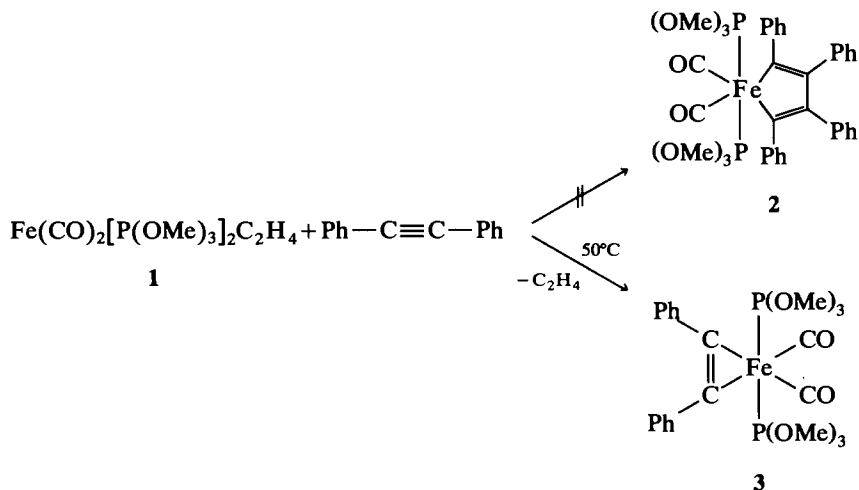
Eine Stabilisierung der Eisen–Olefin-Bindung kann aber nicht nur vom Liganden her, also durch Veränderung des Olefins, sondern auch vom Metall her erfolgen, indem CO-Gruppen durch Phosphane oder Phosphite substituiert werden. So ist $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ (1) [10] thermisch erheblich stabiler als $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$.

Es war schon gezeigt worden [11], daß die an Clustern gut bekannten Mechanismen, wie C–C-Verknüpfungsreaktionen oder C–H-Aktivierung, auch an einkernigen Metall–Ligand-Zentren ablaufen können. Durch Unterdrückung der Clusterbildung mittels phosphan- oder phosphitsubstituierter $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente erschien es daher nicht ausgeschlossen, auf diesem Weg zu den einkernigen, "echten" Ferrolen zu gelangen.

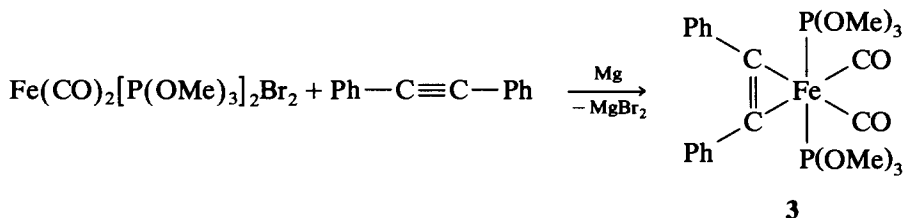
$\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ als Ausgangsprodukt für Alkin-Komplexe. Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ (3)

Als geeignete Ausgangsverbindung hierfür bot sich 1 an. Es reagierte mit überschüssigem Diphenylethin jedoch nicht zum gewünschten Tetraphenyl-Ferrol 2, sondern durch einfachen Ligandenaustausch zum η^2 -Diphenylethin-eisen-Komplex 3, der bereits früher aus $\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ und CO [11a] sowie aus $(\mu_2\text{-N}_2)\{\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}$ und C_2Ph_2 [11b] erhalten worden war.

Damit wird eine weitere, präparativ einfache Darstellungsweise für **3** aufgezeigt.



Ein weiterer Versuch, die Zielverbindung **2** aus $\text{Fe(CO)}_2[\text{P(OMe)}_3]_2\text{Br}_2$ [12] und Diphenylethin unter reduktiven Bedingungen (Mg) in Analogie zur Ausgangsverbindung **1** [10] darzustellen, schlug ebenfalls fehl. Durch chromatographische Aufarbeitung wurde gleichfalls **3** erhalten.



3 gehört zu den seltenen Vertretern von einkernigen η^2 -Alkin-eisen-Komplexen. Weitere Beispiele scheinen nur mit sterisch sehr anspruchsvollen Alkinen bekannt zu sein: $\text{Fe(CO)}_4\text{L}$ (L = $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CCMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$) [13], ferner $\text{Fe(CO)}_2[\text{P(OMe)}_3]_2(\eta^2\text{-RC}_2\text{H}$ (R = Ph, H(instabil)) [11,14].

Im Folgenden wird die Kristallstruktur von **3** beschrieben. In diesem Zusammenhang wurde auch **1** erstmals röntgenographisch untersucht.

Röntgenstrukturanalysen von $\text{Fe(CO)}_2[\text{P(OMe)}_3]_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ (1**) und $\text{Fe(CO)}_2[\text{P(OMe)}_3]_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ (**3**), Dicarboxyl(η^2 -ethen)bis(trimethylphosphit)eisen und Dicarboxyl(η^2 -diphenylethin)bis(trimethylphosphit)eisen**

Einkristalle von **1** und **3** wurden aus Hexan durch Abkühlen auf -30°C erhalten. Die Tabellen 1–5 enthalten die wichtigsten Daten [15*].

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Kristallographische und Verfeinerungsdaten von 1 und 3

	1	3
Summenformel	$C_{10}H_{22}O_8FeP_2$	$C_{22}H_{28}O_8FeP_2$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	388.07	538.25
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$
Zellparam. a (pm)	1240.6(7)	1985.8(7)
b (pm)	1120.2(4)	987.6(3)
c (pm)	1329.3(4)	1754.7(5)
β (°)	111.74(4)	130.71(2)
Zellvol. V ($\times 10^6\ pm^3$)	1716(1)	2608(2)
T (°C)	20	20
Z	4	4
$d_{\text{ber.}}$ ($g\ cm^{-3}$)	1.502	1.37
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator)	
Abs.-Koeffiz. (cm^{-1})	10.2	6.8
Kristallgröße (mm)	$0.3 \times 0.3 \times 0.9$	$0.3 \times 0.3 \times 0.4$
Meßbereich	$5.0^\circ < 2\theta < 60^\circ$	$4.5^\circ < 2\theta < 60^\circ$
Zahl gemessener symm.- unabhängiger Reflexe	2531	3411
davon signifikant	1953	2545
Signifikanzkriterium	$ F > 4\sigma(F)$	$ F > 4\sigma(F)$
Strukturlösung	Direkte Methoden und Patterson	Patterson für Fe und P
verfein. Atome	alle Nicht-H-Atome anisotrope Temp.-Faktoren H-Lagen berechnet, Verf. mit isotrop. Temp.-Faktoren	
verfeinerte Parameter	132	154
R -Wert	0.050	0.046
R_w	0.064	0.063
Gewichtung	$[\sigma^2(F) + 0.0008F^2]^{-1}$	$[\sigma^2(F) + 0.0009F^2]^{-1}$

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) von 1

Fe-P(1)	217.4(1)	O(1)-C(1)	144.2(4)
Fe-C(4)	211.1(4)	O(2)-C(2)	143.8(4)
Fe-C(5)	175.9(3)	O(3)-C(3)	143.3(8)
C(5)-O(4)	114.9(3)	C(4)-C(4')	136.9(6)
P(1)-O(1)	159.5(2)		
P(1)-O(2)	159.5(2)		
P(1)-O(3)	159.8(2)		
P(1)-Fe-P(1')	178.7(1)	P(1)-Fe-C(4')	93.7(1)
C(4)-Fe-C(4')	37.8(2)	P(1)-Fe-C(5')	89.7(1)
C(5)-Fe-C(5')	114.5(1)		
P(1)-Fe-C(4)	87.5(1)	C(4)-Fe-C(5)	104.0(1)
P(1)-Fe-C(5)	89.5(1)	C(4)-Fe-C(5')	141.3(1)

Tabelle 3

Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von 1

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	0.0	0.24318(3)	0.25	0.0434(4)
P	0.09937(5)	0.24534(5)	0.14531(4)	0.0461(6)
O(1)	0.2331(1)	0.2128(2)	0.2062(1)	0.061(2)
O(2)	0.0675(2)	0.1554(2)	0.0454(1)	0.059(2)
O(3)	0.1006(2)	0.3652(2)	0.0807(1)	0.058(2)
C(1)	0.3136(3)	0.2118(4)	0.1509(3)	0.083(3)
C(2)	-0.0419(3)	0.1667(3)	-0.0435(2)	0.071(3)
C(3)	0.1202(3)	0.4796(2)	0.1327(2)	0.073(3)
C(4)	0.0550(3)	0.0648(2)	0.2884(3)	0.077(3)
C(5)	0.1093(2)	0.3281(2)	0.3461(2)	0.054(2)
O(4)	0.1783(2)	0.3862(2)	0.4087(2)	0.078(2)

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) von 3

Fe–P	217.7(2)	O(1)–C(8)	139.4(5)
Fe–C(1)	204.8(2)	O(2)–C(9)	143.6(7)
Fe–C(11)	175.8(4)	O(3)–C(10)	138.6(9)
C(11)–O(4)	114.8(6)	C(1)–C(1')	126.3(6)
		C(1)–C(2)	145.6(6)
P(1)–O(1)	157.6(3)	gemittelte Abstände in den	
P(1)–O(2)	159.6(5)	Phenylringen:	
P(1)–O(3)	157.8(3)	C(2)–C(7)	137.9
P(1)–Fe–P(1')	177.4(0)	C(1)–Fe–C(11)	107.2(2)
C(1)–Fe–C(1')	35.9(2)	C(1)–Fe–C(11')	143.1(2)
C(11)–Fe–C(11')	109.7(2)	Fe–C(1)–C(2)	138.9(3)
P(1)–Fe–C(1)	89.0(1)	C(1')–C(1)–C(2)	148.9(2)
P(1)–Fe–C(11)	92.0(1)		
P(1)–Fe–C(1')	88.5(1)		
P(1)–Fe–C(11')	89.5(1)		

Tabelle 5

Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von 3

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	0.0	0.01924(4)	0.25	0.0474(5)
P(1)	-0.11200(5)	0.02418(8)	0.08889(5)	0.0601(7)
O(1)	-0.1289(2)	-0.1016(3)	0.0231(2)	0.102(3)
O(2)	-0.2040(2)	0.0469(3)	0.0644(2)	0.081(3)
O(3)	-0.1197(2)	0.1411(3)	0.0223(2)	0.102(3)
C(1)	0.0270(2)	0.2165(2)	0.2424(2)	0.054(2)
C(2)	0.0767(2)	0.2923(3)	0.2221(2)	0.058(2)
C(3)	0.0558(2)	0.4257(3)	0.1917(3)	0.083(4)
C(4)	0.1025(3)	0.4977(4)	0.1715(4)	0.112(6)
C(5)	0.1690(3)	0.4372(5)	0.1802(4)	0.120(6)
C(6)	0.1910(3)	0.3055(5)	0.2111(3)	0.117(5)
C(7)	0.1446(2)	0.2318(3)	0.2315(3)	0.086(4)
C(8)	-0.1253(4)	-0.2373(4)	0.0471(4)	0.127(7)
C(9)	-0.2868(3)	0.0671(6)	-0.0357(4)	0.101(5)
C(10)	-0.0757(4)	0.1410(6)	-0.0146(4)	0.157(8)
C(11)	0.0623(2)	-0.0833(3)	0.2339(2)	0.064(3)
O(4)	0.1034(2)	-0.1517(3)	0.2248(2)	0.112(3)

Strukturbeschreibung von 1 und 3

Die Fig. 1 und 2 zeigen Strich- und ORTEP-Zeichnungen der Moleküle im Kristall. Beide Komplexe 1 und 3 besitzen das bekannte $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ -Fragment und unterscheiden sich nur durch die in äquatorialer Position η^2 -gebundenen Liganden. Damit bestehen enge strukturelle Beziehungen zu analogen η^2 -Olefin [16], η^2 -Aldehyd- [17] und η^2 -Ketenimin-Komplexen [18]. Auf die Bevorzugung der *trans*-Konfiguration für Phosphit- und Phosphin-Liganden in diesem Fragment wurde mehrfach hingewiesen, sie ist auch theoretisch begründbar [19].

1 und 3 zeigen in ihren $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ -Gerüsten keine signifikanten Abweichungen gegenüber den bisher gefundenen Bindungsabständen und -winkeln. Die Phosphit-Gruppen haben in beiden Molekülen einen Fe–P-Abstand von 217–218 pm.

In beiden Molekülen verlaufen zweizählige Drehachsen durch das Eisenatom und die Halbierende der C–C-Bindungen der äquatorial koordinierten Ethen- bzw. Ethin-Liganden. Diese sind daher in symmetrischer Weise an das Metallatom gebunden.

Nahezu identisch sind die Bindungswinkel zu den axial positionierten Liganden. Der Winkel P–Fe–C(Carbonyl) beträgt in 1 89.5° und in 3 92.0°. Ähnlich vergleichbar sind die Winkel P–Fe–C(π -Ligand) 87.5° für 1 und 89.0° für 3. Der von den beiden CO-Gruppen eingeschlossene Winkel liegt in 1 mit 114.5° näher dem Winkel einer trigonalen Bipyramide (120°) als in 3 (109.7°).

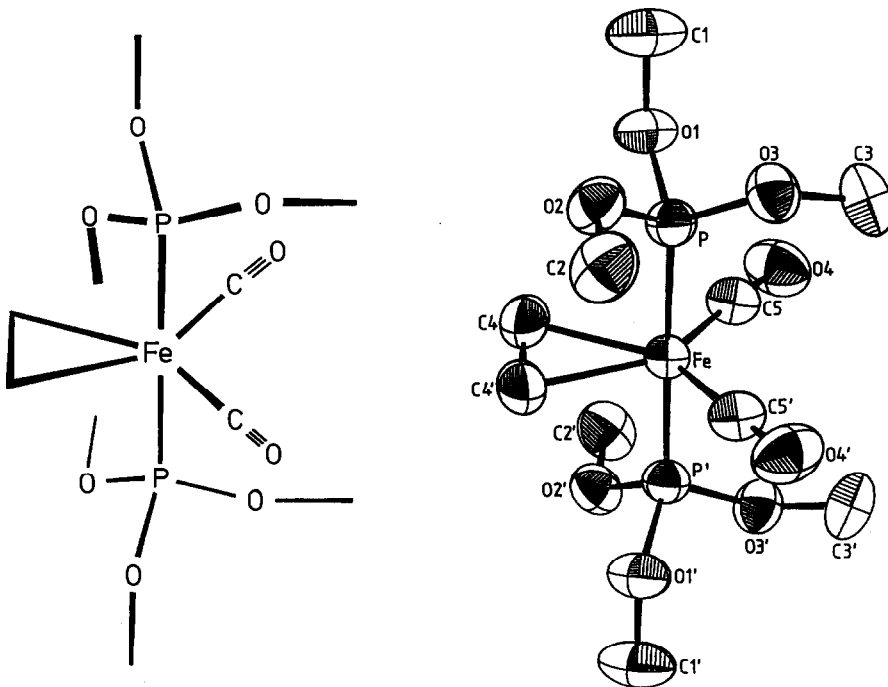


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung und Strichzeichnung von 1. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

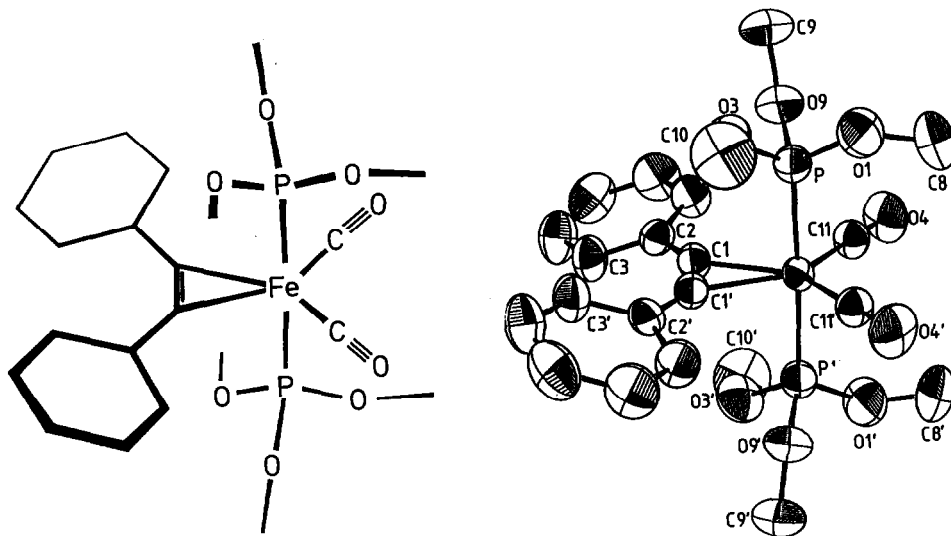


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung und Strichzeichnung von 3. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

Nur wenige einkernige Eisen–Ethen-Komplexen wurden bisher röntgenographisch untersucht. Im Allgemeinen sind Komplexe mit substituierten Olefinen wesentlich stabiler.

In 1 ist der Fe–C(Olefin)-Abstand (211.3 pm) den mittleren bis großen Fe–C-Bindungslängen zuzuordnen. Eine nur lockere Bindung des Ethen-Moleküls zum Eisen-Zentrum kann auch aus einer, bezogen auf das freie Ethylen, nur geringen C,C-Ethen-Bindungsaufweitung von ca. 3 pm abgeleitet werden.

Ähnliches gilt für 3, wo die C,C-Dreifachbindung des Diphenylethins gegenüber dem freien Alkin [20] nur um etwa 5 pm aufgeweitet ist. Beim strukturanalogen $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2(\text{HC}_2\text{Ph})$ [14] liegt die Bindungsaufweitung bei 4 pm.

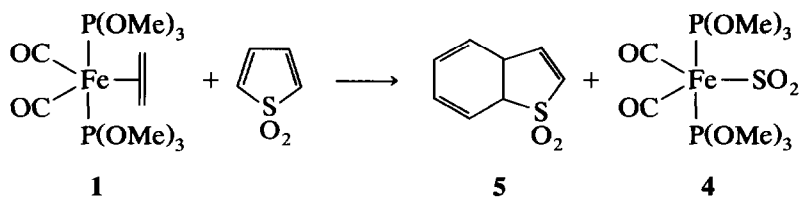
Auch die Abwinkelungen der Phenylgruppen von der Alkin-Achse (C(1)–C(1')–C(2')) mit 148.9° wird in dieser Größenordnung bei einer ganzen Reihe von side-on-kooordinierten Acetylen–Metall-Komplexen gefunden [21].

Dicarbonyl(schwefeldioxid)bis(trimethylphosphit)eisen (4)

Wir berichteten kürzlich [22] über Thiophendioxid-Komplexe des Eisens, darunter auch erste Verbindungen mit dem wenig beständigen unsubstituierten Thiophendioxid (TDO), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-TDO})$. Bei Umsetzungen von TDO mit Eisencarbonylen wurden keine Verbindungen mit η^2 -kooordinierten Liganden beobachtet, obgleich sie grundsätzlich nicht ausgeschlossen scheinen, wie frühere Erfahrungen mit Fulvenen [23] oder Butadien [24] gezeigt hatten. Allerdings konnte die entsprechende phosphit-substituierte Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (η^2 -TDO) dargestellt werden [22].

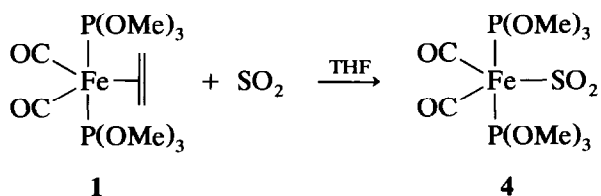
Zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-TDO})$ wählten wir die Umsetzung von TDO mit $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ (1), erhielten aber nicht das Zielprodukt, sondern

überraschenderweise einen SO_2 -Komplex **4**, entsprechend folgendem Reaktionsschema:



Sowohl **4** als auch das "dimere Thiophendioxid" **5** wurden säulenchromatographisch isoliert; von **5** ermittelten wir bereits früher die Kristallstruktur [22].

Daß **4** unmittelbar und nicht durch Zersetzung anderer evtl. vorher gebildeter Produkte entsteht, konnte durch eine direkte Umsetzung mit SO_2 gezeigt werden. **1** reagiert in THF-Lösung beim Durchleiten von SO_2 rasch zu **4**.



Hiermit ergibt sich eine neue Darstellungsweise für Schwefeldioxid-Komplexe, die von relativ leicht zugänglichen Ausgangsprodukten ausgeht und unter milden Bedingungen abläuft. Andere Methoden seien kurz erwähnt: von Manning *et al.* [25] stammen photochemische Verfahren zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OR})_3]_2(\text{SO}_2)$ und Lorenz *et al.* [26] erhielten $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2(\text{SO}_2)$ und $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2(\text{SO})$ durch Umsetzung von $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OPh}_3)_2)]$ mit SO_2Cl_2 bzw. SOCl_2 .

Obwohl schon viele analoge Verbindungen bekannt waren, handelt es sich bei **4** um ein bisher nicht beschriebenes Derivat.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{SO}_2)$ (**4**)

Einkristalle wurden aus einer Hexan/Essigester-Lösung durch Abkühlen auf -20°C erhalten. LSQ-Rechnungen ließen die Fehlordnung einiger O- und C-Atome der Triphenylphosphit-Gruppen erkennen. Für diese Atome wurden zwei Lagen mit jeweils halber Besetzung und fixierten P-O- sowie O-O-Abständen angenommen [15*].

Strukturbeschreibung von **4**

Nach Fig. 3 ist wiederum das Eisenatom trigonal-bipyramidal koordiniert und die Phosphit-Gruppen besetzen die axialen Lagen. Trotz gleicher Raumgruppe fehlt dem Molekül jedoch eine zweizählige Achse. Die gleiche Koordination wurde bereits bei $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2(\text{SO}_2)$ [25,26] beobachtet, während in der analogen Verbindung mit *o*-Toluyll anstelle von Phenyl die Phosphitgruppen aufgrund des Raumbedarfs die äquatorialen Lagen besetzen [26].

In **4** weichen die Winkel um das Eisenatom von den Idealwerten ab, so sind die Winkel P-Fe-P und C-Fe-C auf 172.1 bzw. 107.4° zusammengedrückt, ähnlich

Tabelle 6

Kristallographische und Verfeinerungsdaten von 4

4	
Summenformel	$C_8H_{18}O_{10}FeP_2S$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	424.05
Raumgruppe	$C2/c$
Zellparam. a (pm)	3388.7(6)
b (pm)	696.7(1)
c (pm)	1524.9(3)
β ($^\circ$)	106.25(1)
Zellvol. V ($\times 10^6\ pm^3$)	3456.3(11)
T ($^\circ C$)	20
Z	8
$d_{ber.}$ ($g\ cm^{-3}$)	1.63
Strahlung	Mo- K_α (Graphitmonochromator)
Abs.-Koeffiz. (cm^{-1})	11.4
Kristallgröße (mm)	$0.1 \times 0.2 \times 0.4$
Meßbereich	$4.5^\circ < 2\theta < 50^\circ$
Zahl gemessener symm.- unabhängiger Reflexe	3402
davon signifikant	1959
Signifikanzkriterium	$ F > 4\sigma(F)$
Strukturlösung	Direkte Methoden
verfein. Atome	alle Nicht-H-Atome anisotrope Temp.- Fakt. H-Lagen berechnet, Verf. mit isotrop. Temp.-Faktoren
verfeinerte Parameter	250
R -Wert	0.055
R_w	0.061
Gewichtung	$[\sigma^2(F) + 0.0003F^2]^{-1}$

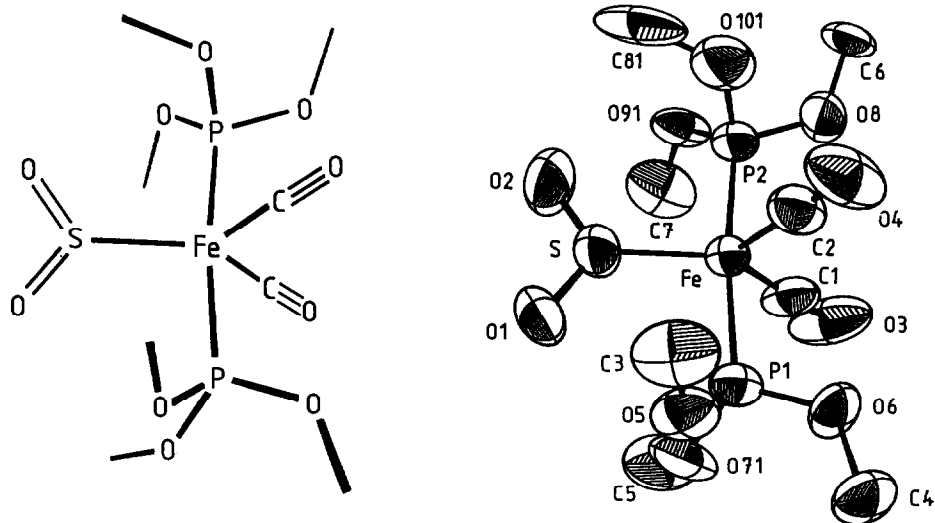


Fig. 3. Strichzeichnung und ORTEP-Zeichnung von 4. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) von **4**

Fe–C(1)	174.3(8)	C(1)–O(3)	115.9(10)
Fe–C(2)	177.7(8)	C(2)–O(4)	114.0(11)
Fe–P(1)	220.1(2)	S–O(1)	144.4(5)
Fe–P(2)	219.3(2)	S–O(2)	145.2(6)
Fe–S	205.4(2)		
Abstände in den P(OMe) ₃ -Gruppen: P–O 157 pm (fixiert)			
O–C 146 pm (fixiert)			
Fe–C(1)–O(3)	178.6(7)	O(1)–S–O(2)	112.3(4)
Fe–C(2)–O(4)	179.1(7)	O(1)–S–Fe	124.4(3)
P(1)–Fe–P(2)	172.7(1)	O(2)–S–Fe	123.2(3)
P(1)–Fe–S	93.1(1)	C(1)–Fe–C(2)	107.4(4)
P(2)–Fe–S	93.3(1)	S–Fe–C(1)	131.5(3)
		S–Fe–C(2)	121.1(3)
Gemittelte Winkel in den P(OMe) ₃ -Gruppen:			
Fe–P–O	117.6 (Werte von 109.8 bis 128.4°)		
P–O–C	125.4 (Werte von 121.4 bis 141.7°)		

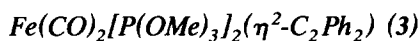
wie in Fe(CO)₂[P(OPh)₃]₂(SO₂) (176.6 und 114.7°). Dies kann sowohl mit der Größe des SO₂-Liganden als auch mit den elektronischen Verhältnissen erklärt werden: durch die Stauchung der Winkel ergibt sich eine bessere Überlappung der für die Bindung und Rückbindung zum SO₂-Molekül verantwortlichen Orbitale [19].

Die durch die Atome S, O(1), O(2) aufgespannte Ebene liegt senkrecht zur Äquatorebene des Komplexes und gleichzeitig parallel zu den aus Fe, S, P(1) und P(2) gebildeten Ebene. MO-Berechnungen favorisieren eine derartige Orientierung [19]. Im koordinierten SO₂-Liganden sind die S–O-Abstände (144.4, 145.2 pm) nur geringfügig gegenüber den Werten im unkoordinierten SO₂ (143.2 [27]) verlängert. Die IR-spektroskopisch gefundene Schwächung der S–O-Bindung findet also röntgenographisch keine Entsprechung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Argon-Atmosphäre und mit getrockneten Lösungsmitteln. Als stationäre Phase bei der Säulenchromatographie diente Kieselgel 60 (Korngröße: 0.063–0.200 mm) der Fa. Merck. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen erfolgten mit DC-Alufolien 60 F₂₅₄ (Merck).

Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂Br₂ [18], Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(C₂H₄) [10]. Der BASF danken wir für eine Spende von Fe(CO)₅.



(a) Darstellung aus Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(η²-C₂H₄) und Diphenylethin

Man löst Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(η²-C₂H₄) (2 g, 5.15 mmol) in 100 ml Petrolether (60/70°C) und gibt Diphenylethin (1.84 g, 10.3 mmol) hinzu. Es wird 5 h bei

Tabelle 8

Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von 4

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	0.37699(3)	0.22809(12)	0.96274(6)	0.046(1)
S	0.34723(6)	0.05131(30)	1.03138(13)	0.068(2)
P(1)	0.32230(5)	0.26005(25)	0.84503(11)	0.052(2)
P(2)	0.43385(5)	0.23235(29)	1.07536(12)	0.058(2)
O(1)	0.3056(1)	-0.0160(8)	0.9949(4)	0.090(7)
O(2)	0.3665(2)	-0.0243(10)	1.1220(4)	0.115(8)
O(3)	0.3844(2)	0.6425(8)	0.9575(5)	0.114(9)
O(4)	0.4238(2)	0.0720(11)	0.8451(4)	0.116(9)
O(5)	0.2962(1)	0.0833(5)	0.7977(3)	0.074(6)
O(6)	0.3339(1)	0.3716(7)	0.7663(2)	0.070(6)
O(71) ^a	0.2799(1)	0.3264(19)	0.8575(8)	0.081(15)
O(72) ^a	0.2917(3)	0.4250(11)	0.8516(5)	0.056(11)
O(8)	0.4648(1)	0.3403(7)	1.0448(3)	0.078(6)
O(91) ^a	0.4347(3)	0.2737(21)	1.1771(2)	0.090(16)
O(92) ^a	0.4362(3)	0.3893(12)	1.1506(6)	0.080(15)
O(101) ^a	0.4579(4)	0.0375(10)	1.0828(7)	0.093(16)
O(102) ^a	0.4539(3)	0.0645(10)	1.1415(6)	0.084(15)
C(1)	0.3810(2)	0.4773(11)	0.9601(5)	0.066(8)
C(2)	0.4052(2)	0.1326(11)	0.8906(5)	0.066(8)
C(3)	0.3153(3)	-0.0976(10)	0.7837(7)	0.086(11)
C(4)	0.3039(2)	0.4028(14)	0.6779(4)	0.079(10)
C(5)	0.2746(3)	0.4566(18)	0.9284(6)	0.116(14)
C(6)	0.5102(2)	0.3560(18)	1.1050(7)	0.098(13)
C(7)	0.4051(3)	0.4026(17)	1.2000(7)	0.112(14)
C(81) ^a	0.4502(7)	-0.1419(10)	1.1247(14)	0.121(42)
C(82) ^a	0.4694(7)	-0.1310(14)	1.1412(10)	0.134(47)

^a Diese Atome werden durch zwei Lagen mit jeweils halber Besetzung beschrieben.

60–70°C Badtemperatur gerührt und die Reaktion dünn-schichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel Petrolether (60/70°C)/Dioxan 10/1). Die dunkle Lösung wird über Kieselgel filtriert und anschließend mit 75 ml Petrolether (60/70°C) nachgewaschen. Nach Einengen des Filtrats auf 1/3 fällt kristallines 3 bei 20°C aus, welches nach Dekantieren des Lösungsmittels im Vak. getrocknet wird. Aus dem Dekantat wird nach weiterem Einengen noch eine geringe Menge Produkt erhalten. Ausb. 0.8 g (1.5 mmol, 29%).

Leuchtend gelbe Kristalle, wenig löslich in Pentan, löslich in THF und Toluol, in CH_2Cl_2 löslich unter Zersetzung. Wärmeempfindlich. Smp. 63°C (Zers.). Gef.: C, 49.11; H, 5.25; O, 20.46; Fe, 9.96. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{FeP}_2$ (538.25) ber.: C, 49.09; H, 5.24; O, 23.78; Fe, 10.38%. IR (cm^{-1}): 1959, 1889 ($\nu(\text{CO})$), 1832 ($\nu(\text{CC})$)(KBr). $^1\text{H-NMR}$: 3.37 (t, 18H); $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$; 7.82–7.97 (m, 4H): *o*- C_6H_5 ; 7.17–7.43 (m, 6H); *m,p*- C_6H_5 (Aceton- d_6 , ppm-Werte gegenüber TMS). Die Phosphit-Protonen zeigen infolge Kopplung mit den P-Atomen ein charakteristisches Pseudotriplett bei 3.37 ppm. Derartige "virtuelle Kopplungen" sind für *trans*-angeordnete Phosphit-Gruppen typisch [28].

(b) Darstellung aus $Fe(CO)_2[P(OMe)_3]_2Br_2$ mit Diphenylethin in Gegenwart von Magnesium

$Fe(CO)_2[P(OMe)_3]_2Br_2$ (1.8 g; 3.46 mmol) gelöst in 50 ml THF wird mit Diphenylethin (1.25 g; 7 mmol) versetzt und die rotbraune Lösung auf $-10^\circ C$ gekühlt. Es werden 0.13 g (5.2 mmol) Mg-Späne zugegeben und unter Rühren läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen. Der Reaktionsverlauf kann dünnstichtchromatographisch verfolgt werden (Laufmittel: Hexan/THF (4/1)). Nach etwa 3 h wird über Kieselgel filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird viermal mit 10 ml Hexan eluiert. Die vereinigten Hexan-Extrakte engt man bis zur Trockene ein und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch (Hexan/THF (4/1)). Nach Abziehen des Lösungsmittels, der zweiten gelben Fraktion, wird **3** durch Kristallisation aus Hexan erhalten. Ausb. 0.81 g (1.5 mmol, 43%).

*$Fe(CO)_2[P(OMe)_3]_2(SO_2)$ (**4**)*

*(a) Darstellung aus $Fe(CO)_2[P(OMe)_3]_2C_2H_4$ (**1**) und Thiophendioxid (TDO)*

Eine aus Dibromsulfolan (4 g; 14.4 mmol) gemäss [22] hergestellte Lösung von TDO in THF wird bei $0^\circ C$ mit einer Lösung von **1** (2.8 g; 7.2 mmol) versetzt. Man entfernt das Kühlbad, läßt auf $20^\circ C$ erwärmen und rührt noch 4 h lang bei $40^\circ C$ (Gasentwicklung, besonders beim Reaktionsbeginn). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch getrennt. Mit Toluol/Essigester (3/1) wird nach einem braunen Vorlauf "dimeres Thiophendioxid" eluiert, danach läuft das Produkt als orange-gelbe Zone. Ausb. 1 g (33%).

Orangefarbene, wenig luftempfindliche Substanz, Smp. $78-81^\circ C$. Gef.: C, 22.65; H, 4.27; Fe, 13.16; P, 14.60. $C_8H_{18}O_{10}FeP_2S$ (424.05) ber.: C, 22.65; H, 4.30; Fe, 13.26; P, 12.83%. IR (cm^{-1}): 2008, 1947($\nu(CO)$), 1225, 1095($\nu(SO)$)(CH_2Cl_2). 1H -NMR: Pseudotriplett für $P(OMe)_3$ bei 3.80 ppm ($J = 11$ Hz).

*(b) Darstellung aus $Fe(CO)_2[P(OMe)_3]_2C_2H_4$ (**1**) und SO_2*

In eine Lösung von **1** (0.4 g; 1.0 mmol) in 40 ml THF wird langsam SO_2 geleitet. Dabei wird auf $40^\circ C$ erwärmt. Die anfangs schwach gelbe Lösung wird zusehens dunkler, bleibt aber klar. Nach 1.5 h wird das Einleiten von SO_2 beendet und kurz N_2 durchgeleitet, um gelöstes SO_2 zu vertreiben. Man filtriert, engt stark ein, versetzt die Lösung mit Hexan und stellt sie kalt. Es kristallisiert **4** in orangefarbenen Plättchen. Ausb. 0.3 g (59%).

Röntgenographische Untersuchungen

Einkristalle wurden unter Stickstoff in Lindemann-Kapillaren präpariert und, wie bereits geschildert, vermessen (Vierkreis-Diffraktometer Syntex P2₁, $\theta/2\theta$ -Scan-Technik). Zur Strukturlösung (Patterson-Synthese oder Direkte Methoden) und Verfeinerung dienten die Programme SHELXS-86 [29] und SHELX-76 [30]. Molekülzeichnungen wurden mit dem Programm ORTEP [31] erstellt.

Dank

Für Unterstützung bei den röntgenographischen Untersuchungen gilt unser Dank Frau G. Topf, Herrn Prof. Dr. U. Behrens und Herrn Priv. Doz. Dr. J. Kopf.

Frau U. Sazama danken wir für experimentelle Hilfe. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeiten.

Literatur und Bemerkungen

- 1 H.D. Murdoch und E. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 1588.
- 2 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster und H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1962) 288.
- 3 G.O. Schenck, E. Koerner v. Gustorf und M.L. Jun, *Tetrahedron Lett.*, (1962) 1059.
- 4 (a) F.S.A. Kettle und L.E. Orgel, *Chem. Ind.*, (1960) 49; (b) A.R. Luxmoore und M.R. Truter, *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 466.
- 5 E. Weiss, W. Hübel und R. Merényi, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1155.
- 6 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.
- 7 W. Hübel und E.H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 250.
- 8 (a) W. Hübel, in I. Wender und P. Pino (Hrsg.), *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Interscience, New York, 1968, Vol. 1, S. 295; (b) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson und F.G.A. Stone (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 4 und dort zit. Lit.
- 9 G.N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5307.
- 10 H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2754.
- 11 (a) T.V. Harris, J.W. Rathke und E.L. Mutterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6966; (b) R. Birk, U. Grössmann, H.-U. Hund und H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 321.
- 12 E.T. Libbey und G.M. Bancroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974) 87.
- 13 W. Hübel *et al.*, Darstellung unveröffentlicht lt. Lit. Zit. [8a].
- 14 R. Birk, H. Berke, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 471.
- 15 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56298, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefragt werden.
- 16 (a) C. Pedone und A. Sirigu, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 759; (b) C. Pedone und A. Sirigu, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2614.
- 17 R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, K. Evertz, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 67.
- 18 R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, G. Huttner, L. Zsolnai, L. Dahlenburg, U. Behrens und T. Sielisch, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 397.
- 19 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 365.
- 20 A. Mavridis und I. Moustakali-Mavridis, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 3612.
- 21 S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 245.
- 22 R. Albrecht und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1990) 163.
- 23 (a) E. Weiss und W. Hübel, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1186; (b) U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 103.
- 24 H.D. Murdoch und E. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 1156.
- 25 P. Conway, S.M. Grant, A.R. Manning und S.F. Stephens, (a) *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3714; (b) *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) C61.
- 26 J.P. Lorenz, W. Hiller und M. Conrad, *Z. Naturforsch., Teil B*, 40 (1985) 1383.
- 27 M.H. Sirveitz, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 938.
- 28 J.G. Verkade, R.E. McMarley, D.G. Hendricker und R.W. King, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 228.
- 29 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.
- 30 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1975.
- 31 C.K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-TM-5138, Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge (Tennessee), USA, 1976.