

Synthese und Eigenschaften des Diferriosulfans $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}$ und der Di- und Triferriosulf(ox)onium-Salze $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}(\text{O})_n\text{Cl}]\text{Cl}$ ($n = 0, 1$) und $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{S}]\text{Cl}^*$

Ingo-Peter Lorenz^{*}, Kerstin Thurow

Institut für Anorganische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstrasse 1, D-80333 München, Deutschland

Eingegangen den 21. November; in revidierter Form den 1. Februar 1995

Abstract

The diferriosulphane $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-S})$ (**1**) can easily be prepared by the reaction of $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ with $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$. The nucleophilicity of the bridging sulphur atom in **1** is established by the addition of the electrophilic complex cation $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$, giving the trinuclear complex $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{S}]\text{Cl}$ (**2**), which can also be prepared by the reaction of $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ with an excess of $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Oxidation of **1** yields the SO_2 complex **4**, which easily eliminates one CO group by photolysis to form the CO-bridged complex **5**. The triferriosulphonium salt **2** decarbonylates, too, and gives **6** containing one Fe–Fe bond and one CO bridge. The reaction of $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2$ with the sulphur chlorides SCl_2 or SOCl_2 leads to the formation of ionic S-functionalized species. The sulphur-containing fragments SCl or SOCl insert into the Fe–Fe bond to give the chloro-substituted diferriosulphonium or diferriosulphoxonium salts $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}]\text{Cl}$ (**7**) or $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}(\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**8**). The mass, IR and NMR spectra of **1–8** are reported and discussed.

Zusammenfassung

Das Diferriosulfan $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-S})$ (**1**) kann auf einfache Weise durch Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit Bis(trimethylsilyl)sulfan erhalten werden. Der nucleophile Charakter des verbrückenden Schwefelatoms in **1** wird durch die Anlagerung des elektrophilen Komplexkations $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ dokumentiert, wobei sich der dreikernige Komplex $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{S}]\text{Cl}$ (**2**) bildet, der auch bei der Umsetzung von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ mit überschüssigem $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ erhalten wird. Die Oxidation von **1** liefert den SO_2 -Komplex **4**, der durch Photolyse leicht einen CO-Liganden unter Bildung des CO-verbrückten Komplexes **5** eliminiert. Auch das Triferriosulphoniumsalz **2** decarbonyliert leicht zu **6** mit einem verbrückenden CO-Liganden und einer Fe–Fe-Bindung. Die Umsetzung von $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2$ mit den Schwefelchloriden SCl_2 und SOCl_2 liefert die ionogenen S-funktionalisierten Komplexe **7** und **8**. Die Sulfanfragmente SCl bzw. SOCl inserieren in die Fe–Fe-Bindung, wobei die Chlor-substituierten Diferriosulphonium- bzw. -sulfoxoniumsalze $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}]\text{Cl}$ (**7**) bzw. $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}(\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**8**) entstehen. Die Massen-, IR- und NMR-Spektren von **1–8** werden berichtet und diskutiert.

Keywords: Iron; Diferriosulphane; Sulfur and sulfur dioxide complexes; Metallated sulfanes; Decarbonylation reactions; S-oxidation

1. Einleitung

Wir benützen das 17-Elektronen-Komplexfragment $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ (= Ferrio-Substituent), um die gesamte Palette metallierter Phosphorderivate aufzubauen, die mit Organylsubstituenten schon lange bekannt sind. Bisher haben wir Mono-, Di- und Triferriophosphane, -phosphoniumsalze und -chalkogenoxophosphane

aufgebaut und nachgewiesen [1–4], ebenso ein Triferrioarsonium-Salz [5]. Auch beim Schwefel sind solche Isolobalbeziehungen denkbar (Schema 1) und sollten sich analoge Di- und Triferrioschwefelderivate aufbauen lassen. Diese metallorganischen Analoga von organischen Schwefelverbindungen sollten genauso wie die analogen Phosphorverbindungen Additions-, Eliminierungs- und Redoxreaktionen eingehen und zu neuen interessanten funktionalisierten Schwefelligand-Komplexen führen. Ähnliche Isolobalbeziehungen substituentenfreier Hauptgruppenelemente hat bereits Herrmann [6] eingehend behandelt.

^{*} Herrn Professor Dr. H. Behrens, Erlangen, zum 80. Geburtstag am 30. Mai 1995 gewidmet.

^{*} Corresponding author.

Nur wenige Beispiele von Schwefelderivaten des o.g. Typs wurden bisher dargestellt [7–9], als solche aber nicht erkannt und deshalb nicht näher untersucht. So wird die Bildung von $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}$ nur kurz beim nucleophilen Abbau der Polyschwefelverbrückten Zweikernkomplexe $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}_x$ ($x = 3, 4$) mit PPh_3 erwähnt [7]. Dagegen sind die analoge Selenverbindung $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{Se}$ [8,9] und das Triferriosele-nonium-Salz $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{Se}]\text{BF}_4$ [8,9] schon länger bekannt und strukturell charakterisiert. Ihre Synthese gelang über die salzmetathetische Umsetzung von $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ mit Se_2Cl_2 beziehungsweise über die Additionsreaktion von $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{Se}$ mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{THF})]\text{BF}_4$ (THF = Tetrahydrofuran).

Zur Darstellung unserer Di- und Triferriophosphonium-Salze setzen wir erfolgreich die Silylmethode ein und $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit $\text{Ph}_n\text{P}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$ ($n = 0-2$) um [1–4]. Ziel dieser Arbeit war es, in analoger Weise $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ im 2:1- bzw. 3:1- molaren Verhältnis zu Diferriosphulfanen bzw. Triferriosphulfonium-Salzen umzusetzen. Mit diesen neuen Verbindungen sollten gezielte Oxidations- und Decarbonylierungsreaktionen unternommen werden. Eine weitere, sehr einfache Methode zur Darstellung von S-funktionalisierten Di- und Triferrio-substituierten Schwefelverbindungen, die oxidative Additionsreaktion der Schwefelchloride SO_nCl_2 ($n = 0, 1$) an $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2$ wird ebenfalls vorgestellt. Über analoge Umsetzungen von $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2$ mit den Phosphorchloriden $\text{R}_n\text{PCl}_{3-n}$ ($n = 0, 1$) haben wir kürzlich berichtet [3].

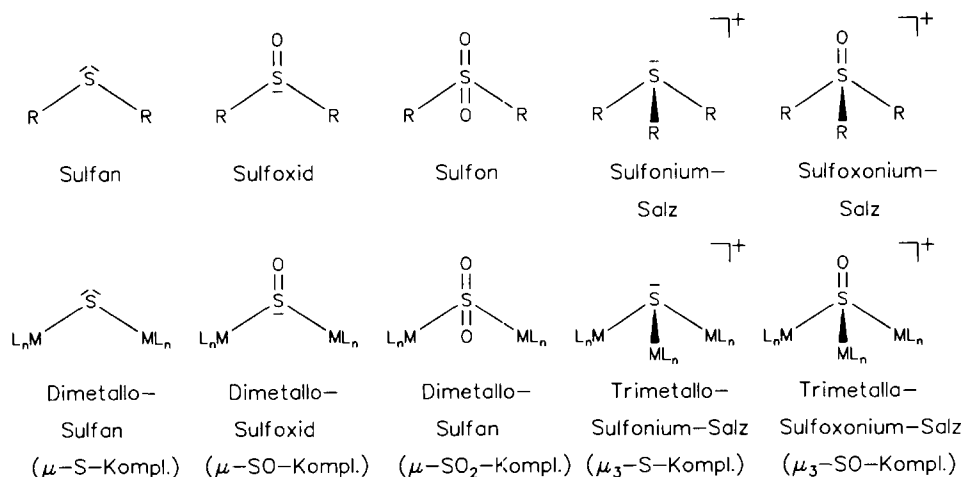
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Eigenschaften

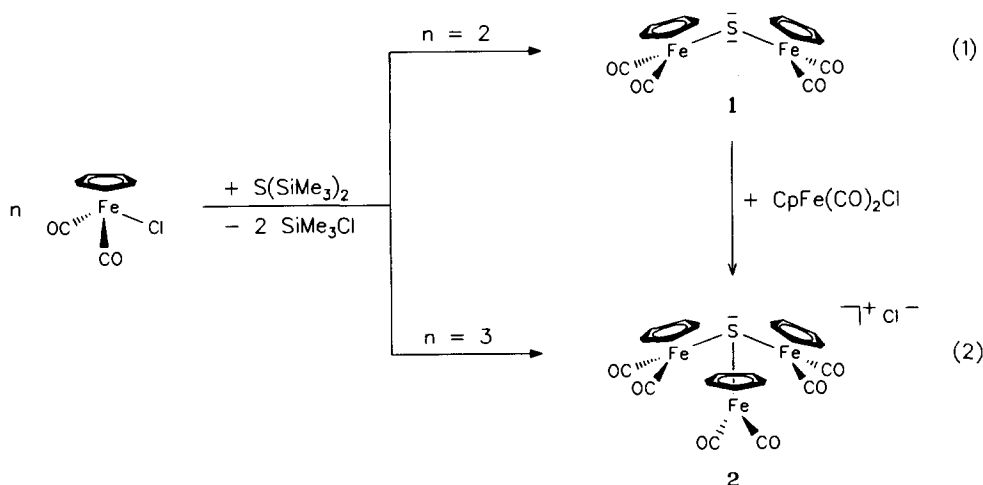
Bei der Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit Bis(trimethylsilyl)sulfan im Verhältnis 2:1 entsteht der Kom-

plex $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}$ (**1**): Komplex **1** wurde von McAlister und Mitarbeitern [7] durch nucleophilen Abbau der schwefelreicheren zweikernigen Verbindungen $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}_x$ ($x = 3, 4$) mit PPh_3 NMR-spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht näher charakterisiert oder gar isoliert. Die Bildung von **1** ist vermutlich vergleichbar mit der von Effinger [1] und Anderen [10–13] postulierten Bildung von Diferriophosphonium-Salzen aus Silylphosphanen. Der primäre Angriff des Silylsulfans erfolgt über das Schwefelatom mit nachfolgender Trimethylchlorsilan-Eliminierung, bei der zunächst das neutrale Ferriosphulfan $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SSiMe}_3$ entsteht. Dieses reagiert mit noch vorhandenem metallorganischen Edukt unter Eliminierung eines zweiten Moleküls SiMe_3Cl zum neutralen Zweikernkomplex $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{S}$ (**1**) ab. Aufgrund der isolobalen Zusammenhänge von 7-Elektronen-Substituenten mit 17-Elektronen-Metallkomplexfragmenten kann **1** als dimetalliertes Sulfan aufgefaßt werden und sollte daher analoge Reaktionen wie organische Sulfane zeigen. Tatsächlich zeigt sich der nucleophile Charakter der freien Elektronenpaare am Schwefel in der Anlagerung eines weiteren elektrophilen metallorganischen Restes unter Bildung des Triferriosphulfoniumchlorides $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{S}]\text{Cl}$ (**2**), wenn die Reaktion mit einem Überschuß an $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ durchgeführt oder **1** mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ umgesetzt wird. Derartige nucleophile Reaktionen sind von der analogen Selenverbindung $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{Se}$ bekannt, die von Herrmann und Mitarbeitern durch Umsetzung von $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ mit Se_2Cl_2 erhalten wurde [8] und mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{THF})]\text{BF}_4$ das zu **2** analoge $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{Se}]\text{BF}_4$ bildet [9]. Desweiteren sind auch Protonierungen und Alkylierungen zu Diferriosele-nonium-Salzen sowie Additionen von 16-Elektronen-Komplexfragmenten zu neutralen heterotrimetallischen Selenkomplexen bekannt [8,14]. Analoge Reaktionen sind für **1** möglich, aber noch nicht abgeschlossen [15].

Wird **1** mit mCPBA im Verhältnis 1:2 umgesetzt, so



Schema 1.

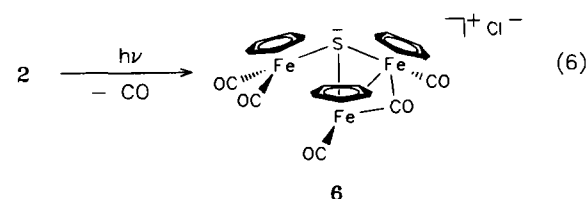
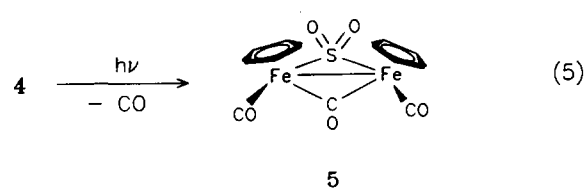
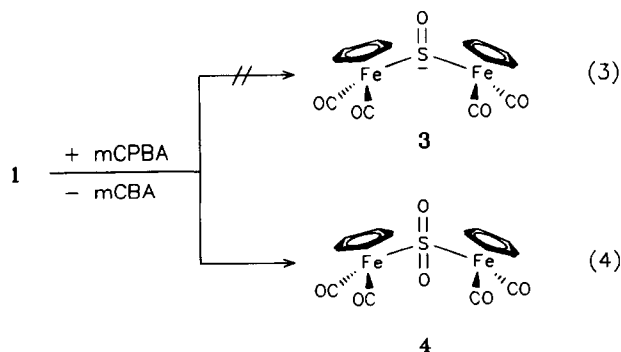


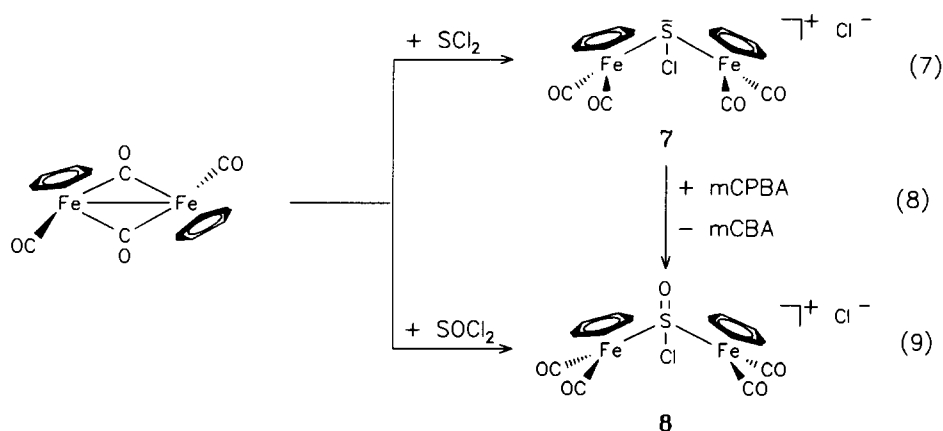
bilden sich in gezielter Weise und in guten Ausbeuten die bereits von Field und Newlands [16] und Wojcicki und Mitarbeitern [16–20] überraschend aus $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ und SO_2 dargestellten SO_2 -Komplexe $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{SO}_2$ (**4**) und $(\mu\text{-CO})\{\text{CpFe}(\text{CO})\}_2\text{SO}_2$ (**5**): Die analytischen und spektroskopischen Daten [17,19] können bestätigt und erweitert werden. Nach der Isobalanalogie läßt sich der SO_2 -Komplex **4** auch als dimetalliertes Sulfon auffassen. Komplex **5** ist das Decarbonylierungsprodukt von **4**; das Diferriossulfan **4** reagiert demnach analog zu Diferriophosphonium-Salzen [3]. Durch gezielte 1:1-stöchiometrische Umsetzung von **1** mit mCPBA sollte der noch unbekannte Schwefelmonoxid-Komplex $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{SO}$ (**3**)—ein metallorganisches Sulfoxid—(SO als 3c-2e-Ligand; Gl. (3)) darstellbar sein. Aus der Reaktionslösung lassen sich stets nur **4** und **5**, aber in schlechterer Ausbeute isolieren; die vollständige Oxidation zum dimetallorganischen Sulfon scheint hier bevorzugt zu sein.

Das Triferriossulfonium-Salz **2** bietet sich an, das offene pyramidale Gerüst durch gezielte dreifache Decarbonylierung zu einem geschlossenen tetraedranartigen Cluster umzuwandeln. Trotz intensiver Bemühungen gelang es bisher nur, eine CO-Gruppe unter Bildung

von $[(\mu\text{-CO})\{\text{CpFe}(\text{CO})\}_2\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}\text{S}]\text{Cl}$ (**6**) mit einer Fe–Fe-Bindung und einer $\mu\text{-CO}$ -Brücke abzuspalten: Drastischere Bedingungen bei den photolytisch und thermisch induzierten Decarbonylierungsversuchen führten stets zu unkontrollierter Zersetzung von **2**.

Um die Silylmethode zur Darstellung von Sulfan- und Sulfonium-Komplexen zu umgehen, und eine in der Phosphorchemie erfolgreich praktizierte Methode [3] zu testen, wurde $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2$ mit den Schwefelchloriden SCl_2 und SOCl_2 umgesetzt. Unter oxidativer Addition sollten dabei in Analogie zur Darstellung von P–Cl-funktionalisierten Phosphonium-Salzen entsprechende S–Cl-funktionalisierte Sulfonium- bzw. Sulfoxonium-Salze entstehen. Bei der Umsetzung von $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2$ mit SCl_2 bzw. SOCl_2 in Toluol bei ungefähr 70°C beobachtet man eine allmähliche Niederschlagsbildung. Die Schwefelchloride spalten jeweils ein Chloridion ab, das SCl- bzw. SOCl-Fragment inseriert in die Fe–Fe-Bindung, wobei sich die CO-Brücken öffnen und die neuen Diferriochlorosulfonium- bzw. Diferriochlorosulfoxonium-Salze $[(\text{CpFe}(\text{CO})_2)_2\text{S}]\text{Cl}$ (**7**) und





[[CpFe(CO)₂]₂S(O)Cl]Cl (**8**) entstehen und ausfallen. Die Verbindungen **7** und **8** sind schwer löslich in allen Solventien mit Ausnahme von Aceton bzw. Dimethylsulfoxid (DMSO), wo sie mäßig bzw. gut gelöst werden.

Die gezielte Oxidation von **7** zu **8** gelingt in bewährter Weise mit mCPBA (Gl. (8)) und entspricht der von organischen Sulfanen bzw. Sulfonium-Salzen zu Sulfoxiden bzw. Sulfoxonium-Salzen.

2.2. Spektren

Die wichtigsten spektroskopischen Daten der Komplexe **1–8** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die IR-Spektren der Verbindungen **1–8** zeigen die charakteristischen Banden für die Cp-Liganden. Im Carbonylbereich weisen **1–6** jeweils drei oder vier Banden zwischen 1954 und 2040 cm⁻¹ für terminale CO-Gruppen auf. Eine Ausnahme bilden die Diferriochlorosulf(ox)onium-Salze **7** und **8**, bei denen aufgrund des stark elektronenziehenden Effektes der Chloroliganden die CO-Banden deutlich nach höheren Wellenzahlen ver-

schoben sind. Bei den CO-verbrückten Verbindungen **5** und **6** findet man erwartungsgemäß auch Banden im verbrückenden Bereich zwischen 1807 und 1815 cm⁻¹.

Die ¹H-NMR-Spektren von **1–8** zeigen die typischen Singulets für die Cp-Protonen zwischen 5.06 und 5.41 ppm. In den ¹H-NMR-Spektren der CO-verbrückten Verbindungen **5** und **6** sind die Werte der Cp-Protonen im Vergleich zu denen der offenen Verbindungen **2** und **4** tieffeldverschoben. Das ¹H-NMR-Spektrum des (μ-CO)-verbrückten Triferriochlorosulfonium-Chlorides **6** zeigt wegen der beiden unterschiedlichen Koordinationszentren zwei Singulets bei 5.2 ppm und 5.4 ppm für die Cp-Protonen im Verhältnis 2 : 1.

Die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **1–8** zeigen Signale für Cp-Liganden zwischen 85.43 und 92.06 ppm sowie für die Carbonylgruppen zwischen 208.52 und 220.16 ppm. Für die (μ-CO)-verbrückte Verbindung **6** werden erwartungsgemäß wie im ¹H-NMR-Spektrum zwei Cp-Signale bei 91.84 und 85.66 ppm erhalten. Die Molmassen sämtlicher Verbindungen lassen sich durch entsprechende *m/e*-Signale der Kationen in den Massenspektren belegen. Das "fast atom bombard-

Tabelle 1
Spektroskopische Daten der Verbindungen **1–8**

Komplex	IR ^a , ν(CO) (cm ⁻¹)	IR ^a , ν(SO _n) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR, δ (ppm)	¹³ C(¹ H)-NMR, δ (ppm)
1	2038, 2002, 1962		5.12 s (Cp) ^b	86.27 (Cp) ^b
2	2040, 2001, 1968		5.41 s (Cp) ^c	209.96 (CO) ^d , 85.43 (Cp)
4	2025, 2015, 1965, 1954	1135, 993	5.06 s (Cp) ^b	—
5	2038, 1997, 1815, 1807	1183, 1175, 1045, 1037	5.18 s (Cp) ^b	—
6	2040, 2000, 1970, 1815		5.4 s (Cp) ^c 5.2 s (Cp)	212.40, ^d 212.38, 208.52 (CO), 91.84, 85.66 (Cp)
7	2121, 2056, 2009		5.10 s (Cp) ^d	212.59 (CO) ^d , 92.06 (Cp)
8	2122, 2050, 1999	1098, 1016	5.11 s (Cp) ^b	220.16 ^b , 214.00 (CO), 86.41 (Cp)

^a KBr.

^b In Aceton-*d*₆.

^c In Acetonitril-*d*₃.

^d In DMSO-*d*₆.

ment" (FAB)-Massenspektrum des Sulfonium-Salzes **2** zeigt neben dem Molekülpeak bei $m/e = 563$ $[M - Cl]^+$ stets zusätzliche Signale für das CO-ärmere und -verbrückte Kation von **6** sowie für das neutrale Diferriosulfan **1**, dessen Bildung sich durch Abspaltung von ebenfalls registriertem $CpFe(CO)_2Cl$ aus **2** leicht erklären läßt.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in vakuumgetrockneten Glasgeräten unter Argon durchgeführt (Schlenkrohrtechnik). Die Lösungsmittel wurden üblicherweise getrocknet, destilliert und Argon-gesättigt eingesetzt. Die Ausgangsverbindungen $SiCl_4$ und SO_2Cl_2 wurden gekauft (Fa. Aldrich); $S(SiMe_3)_2$ [21], $\{CpFe(CO)_2\}_2$ [22] und $CpFe(CO)_2Cl$ [23] nach Literaturangaben dargestellt. Für die spektroskopischen Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung: IR, Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer; 1H - und ^{13}C -NMR, JEOL EX 400; MS, AMD 402 (Fa. AMD Intectra) und Varian MAT 711 A.

3.1. Darstellung des Diferriosulfans $\{CpFe(CO)_2\}_2S$ (**1**) und des Triferriosulfonium-Chlorids $\{[CpFe(CO)_2]_3S\}Cl$ (**2**)

3.1.1. Bis(cyclopentadienyldicarbonylferrio)sulfan (1). Zu einer Suspension von 0,44 g (2,1 mmol) $CpFe(CO)_2Cl$ in 50 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise 0,187 g (1,05 mmol) $S(SiMe_3)_2$ in ungefähr 10 ml Toluol, wobei allmähliche Niederschlagsbildung eintritt. Nach 24stündigem Rühren wird etwas **2** abfiltriert, das Filtrat eingengt und der ausfallende schwarzbraune Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Toluol und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute, 0,11 g (27,14%)). FD MS: m/e 386 $[M]^+$. Elemental anal. Gef.: C, 42,25; H, 2,25; S, 8,35. $C_{14}H_{10}Fe_2O_4S$ (385,98) ber.: C, 43,56; H, 2,61; S, 8,31%.

3.1.2. Tris(cyclopentadienyldicarbonylferrio)sulfonium-Chlorid (2). Zu einer Suspension von 0,67 g (3,15 mmol) $CpFe(CO)_2Cl$ in 50 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise 0,187 g (1,05 mmol) $S(SiMe_3)_2$ in ungefähr 10 ml Toluol, wobei allmähliche Niederschlagsbildung eintritt. Nach 24stündigem Rühren wird abfiltriert, der Niederschlag mehrmals mit Toluol und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 0,17 g (26%); Schmelzpunkt (Schmp.), 167°C (Zersetzung)). "Electron impact" (EI)-MS: m/e 563 $[M - Cl]^+$. Elemental Anal. Gef.: C, 41,95; H, 2,12; S, 6,89. $C_{21}H_{15}Fe_3O_6S$ (597,83) ber.: C, 42,15; H, 2,53; S, 5,36%.

3.1.3. Umsetzung von 1 mit $CpFe(CO)_2Cl$ zu 2. 0,19 g (0,5 mmol) **1** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 0,1 g (0,5 mmol) $CpFe(CO)_2Cl$ in 10 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, ausfallendes **2** abfiltriert, der Niederschlag mit Toluol und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.2. Darstellung von $\{CpFe(CO)_2\}_2SO_2$ (**4**) und $(\mu-CO, \mu-SO_2)\{CpFe(CO)_2\}_2$ (**5**)

Zu einer Lösung von 0,19 g (0,5 mmol) **1** in 10 ml Aceton werden 0,08 g (0,5 mmol) mCPBA in 10 ml Aceton gegeben. Nach 5 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen, und der Rückstand mit Diethylether zur Entfernung überschüssiger Säure gewaschen. Der Rückstand wird in möglichst wenig $CHCl_3$ gelöst und über eine Kieselgelsäule chromatographiert, wobei zuerst nicht umgesetztes **1** eluiert wird. Mit einer $CHCl_3$ -Aceton-Lösung (10:1) erhält man dann rotes $(\mu-CO)\{CpFe(CO)_2\}_2SO_2$ (**5**), mit Aceton kann letztlich rotbraunes $\{CpFe(CO)_2\}_2SO_2$ (**4**) eluiert werden. Die jeweilige Lösung wird zur Trockene eingengt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

3.2.1. Bis(cyclopentadienyldicarbonylferrio)sulfon (4). Ausbeute, 0,05 g (25%); Schmp., 143°C. FAB-MS: m/e 418 $[M]^+$. Elemental anal. Gef.: C, 39,8; H, 2,46; S, 7,15. $C_{14}H_{10}Fe_2O_6S$ (417,88) ber.: C, 40,2; H, 2,41; S, 7,65%.

3.2.2. $(\mu$ -Carbonyl, μ -schwefeldioxid)bis(carbonylcyclopentadienyl)Eisen(I) (5). Ausbeute, 0,01 g (6%); Schmp., 140°C. FAB-MS: m/e 390 $[M]^+$. Elemental anal. Gef.: C, 39,7; H, 2,64; S, 7,9. $C_{13}H_{10}Fe_2O_5S$ (389,89) ber.: C, 40,01; H, 2,58; S, 8,6%.

3.3. Decarbonylierung von 2 zu $[(\mu-CO)\{CpFe(CO)_2\}_2S]Cl$ (**6**)

Eine Suspension von 0,11 g (0,18 mmol) **2** in 20 ml THF wird einige Stunden bei ungefähr 30–40°C kräftig gerührt; nach dem Abfiltrieren wird mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute, 0,04 g (38,15%); Schmp., 167°C (Zersetzung)). EI-MS: m/e 535 $[M - Cl]^+$. Elemental anal. Gef.: C, 41,15; H, 2,22; S, 6,25. $C_{20}H_{15}Fe_3O_5S$ (569,83) ber.: C, 42,12; H, 2,65; S, 5,61%.

3.4. Darstellung von $\{[CpFe(CO)_2]_2S(O)Cl\}Cl$ (**7**) und $\{[CpFe(CO)_2]_2S(O)Cl\}Cl$ (**8**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 1 g (2,82 mmol) $\{CpFe(CO)_2\}_2$ in 50 ml Toluol pipettiert

man 0.18 ml (2.82 mmol) SCl₂ beziehungsweise 0.2 ml (2.82 mmol) SOCl₂ in 5 ml Toluol und rührt 12 h bei 70°C. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit jeweils 10 ml Toluol und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.4.1. Bis(cyclopentadienyldicarbonylferrio)chlorosulfonium-Chlorid (7). Ausbeute, 0.96 g (75%); Schmp., 163°C (Zersetzung). FAB-MS: *m/e*, 420 ([M – Cl]⁺). Elemental anal. Gef.: C, 35.4; H, 2.8; S, 6.86. C₁₄H₁₀Fe₂O₄SCl₂ (455.83) Ber.: C, 36.86; H, 2.21; S, 7.01%.

3.4.2. Bis(cyclopentadienyldicarbonylferrio)chlorosulfonium-Chlorid (8). Ausbeute, 0.71 g (53%); Schmp., 158°C (Zersetzung). FAB-MS: *m/e* 436 ([M – Cl]⁺). Elemental anal. Gef.: C, 35.5; H, 2.21; S, 6.2. C₁₄H₁₀Fe₂O₅SCl₂ (471.82) ber.: C, 35.61; H, 2.14; S, 6.78%.

3.4.3. Oxidation von 7 zu 8. 0.3 g (0.66 mmol) **7** werden in ungefähr 20 ml Acetonitril gelöst, mit einer Lösung von 0.1 g (0.6 mmol) mCPBA in 10 ml Acetonitril versetzt und bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand (**8**) mit Diethylether zur Entfernung überschüssiger Säure gewaschen.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Förderung. Der Bayerischen Landesregierung danken wir für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums (K.T.) nach dem Gesetz zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses.

Literatur

- [1] G. Effinger, W. Hiller und I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, **42b** (1987) 1315.
- [2] Ch. Klasen, G. Effinger, S. Schmidt und I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 705.
- [3] I.-P. Lorenz, W. Pohl, H. Nöth und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, **475** (1994) 211.
- [4] W. Pohl, *geplante Dissertation*, Universität München, 1995.
- [5] I.-P. Lorenz, G. Effinger und W. Hiller, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 251.
- [6] W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 57; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **25** (1986) 56.
- [7] M.A. El-Hinnawi, A.A. Aruffo, B.D. Santarsiero, D.R. McAlister und V. Schomaker, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 1585.
- [8] W.A. Herrmann, J. Rohrmann und C. Hecht, *J. Organomet. Chem.*, **290** (1985) 53.
- [9] C. Hecht, E. Herdtweck, J. Rohrmann, W.A. Herrmann, W. Beck und P.M. Fritz, *J. Organomet. Chem.*, **330** (1987) 389.
- [10] F. Einstein und R. Jones, *Inorg. Chem.*, **4** (1973) 1690.
- [11] W.R. Cullen, D.J. Patmore und J.R. Sams, *Inorg. Chem.*, **4** (1973) 867.
- [12] R.J. Haines und C.R. Nolte, *J. Organomet. Chem.*, **36** (1971) 163.
- [13] R.G. Hayter und L.F. Williams, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 613.
- [14] W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und T. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, **295** (1985) 175.
- [15] I.-P. Lorenz und K. Thurow, unveröffentlichte Ergebnisse 1994; K. Thurow, *geplante Dissertation*, Universität München, 1995.
- [16] D.S. Field und M.J. Newlands, *J. Organomet. Chem.*, **27** (1971) 221.
- [17] M.R. Churchill, B.G. DeBoer, K.L. Kalra, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 981.
- [18] N.H. Tennent, S.R. Su, C.A. Poffenberger und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, **102** (1975) C46.
- [19] P. Reich-Rohrwig, A.C. Clark, R.L. Downs und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, **145** (1978) 57.
- [20] C.A. Poffenberger, N.H. Tennent und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, **191** (1980) 107.
- [21] J.-H. So und P. Boudjouk, *Synthesis*, (1989) 306.
- [22] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, F. Enke, Stuttgart, 3. Aufl., 1981, S. 1872.
- [23] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, F. Enke, Stuttgart, 3. Aufl., 1981, S. 1953.