

tetraoxid (3), einer weißen, kristallinen (aus Petrolether), leicht sublimierbaren Substanz (Fp=200 °C, Kp=215 °C). Auch die Struktur dieser Perchlorverbindung ist durch das IR-Spektrum (1383 vs, 1156 vs, 1050 m, 912 vs, 710 s, 569 vs, 480 vs, 404 m und 333 cm⁻¹ s) und Röntgen-Strukturanalyse^[4] gesichert.

Aus Tetrabrom-1,3-dithietan^[6] erhielten wir durch Oxidation mit KMnO₄ in Eisessig das zu (2) homologe 1,1-Dioxid (4) mit 45% Ausbeute [IR: 1370 vs, 1162 vs, 740 m, 676 s, 550 s und 500 cm⁻¹ s]; als Verunreinigungen treten hier 2,2-Dibrom-4-oxo-1,3-dithietan^[6] und CBr₄ auf. – (4) läßt sich analog (2)→(3) weiter in das bereits bekannte 2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid^[11] umwandeln.

Arbeitsvorschrift

(1): Zu 15 g getrocknetem CrO₃ in 40 ml rauchendem HNO₃ läßt man innerhalb 2 h unter Rühren 8.3 g (F₂CS)₂ tropfen (Rückflußkühler: –15 °C) und dampft nach 1 h unter Rückfluß am Hochvakuum ein. Aus dem Rückstand wird (1) durch Sublimation abgetrennt und gereinigt; Ausbeute 15%.

(2): Zu 15.8 g KMnO₄ in 80 ml Eisessig gibt man portionsweise 11.4 g gepulvertes (Cl₂CS)₂, so daß die Reaktionstemperatur 40 °C nicht übersteigt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch auf Eis gegossen, der Niederschlag aus Petrolether umkristallisiert; Ausbeute 60%.

(3): Zu 10 g CrO₃ in 50 ml rauchendem HNO₃ werden 6.5 g (2) innerhalb 1.5 h bei maximal 40 °C gegeben und 1 h weitergerührt. Man gießt auf Eis und kristallisiert den Niederschlag aus Petrolether um; Ausbeute 27%.

Eingegangen am 9. August,
ergänzt am 2. November 1979 [Z 411]

[1] G. Opitz, H. R. Mohl, Angew. Chem. 81, 36 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 73 (1969).

[2] R. A. Carboni, J. C. Kauer, US-Pat. 3058 993 (1962); Chem. Abstr. 58, 5696 e (1963).

[3] W. Sundermeyer, R. Seelinger, unveröffentlicht.

[4] M. Ziegler, K. Weidenhammer, B. Balbach, unveröffentlicht.

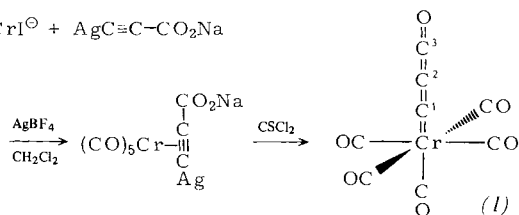
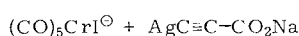
[5] E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. 98, 5715 (1976).

[6] G. Diderrich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, Chem. Ber. 110, 916 (1977).

Komplexstabilisierung von 3-Oxo-propadienylden (C₃O) mit Pentacarbonylchrom(0)^[**]

Von Heinz Berke und Peter Härter^[*]

Ein einfacher Zugang zu Metallkomplexen mit carbenanalogen Cumulen-Liganden ist über Propiolsäurederivate möglich^[1]. Uns ist jetzt die Synthese von Pentacarbonyl(3-oxo-propadienylden)chrom(0) (1) gelungen.



[*] Dr. H. Berke, Dipl.-Chem. P. Härter
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch Forschungsmittel der Universität Konstanz unterstützt.

Ausgehend von Pentacarbonyliodochromat und dem Silberacetylid-Derivat des Natriumpropiolats wird nach der Methode von Connor et al.^[2] zunächst vermutlich ein π -Komplex (IR-spektroskopischer Hinweis) erhalten, den wir nicht isolierten, sondern mit Thiophosgen weiter umsetzten. Chromatographisch konnte aus dem Produktgemisch (1) in ca. 35% Ausbeute isoliert werden. Verluste bei der Reinigung durch die hohe Flüchtigkeit dieser schwarzvioletten, in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur einige Zeit stabilen Verbindung (Zp=32 °C) sind kaum zu vermeiden. Die Struktur von (1) ergibt sich aus spektroskopischen Befunden und chemischer Charakterisierung.

Im IR-Spektrum (Lösung in *n*-Hexan) spricht die Absorption der Carbonylliganden für C_{4v}-Symmetrie [2074 w (A₁), 1977 s (E), 1971 cm⁻¹ m (A₁)]. Eine weitere Bande bei 2028 cm⁻¹ (s) ordnen wir der ν_1 -Schwingung von freiem C₃O^[3] äquivalenten Schwingung im Komplex (1) zu, die erwartungsgemäß längerwellig verschoben ist. In der Gasphase treten zwei intensitätsschwächere Absorptionen [2005 m (A₁), 2001 cm⁻¹ s (E)] auf. Eine Bande, die der ν_2 -Schwingung des C₃O-Liganden zugeordnet werden könnte, wurde bisher nicht beobachtet. Aber auch bei Untersuchungen an freiem C₃O^[3] sowie an Carbonylmethylverbindungen^[4] wurde diese Bande nicht gefunden.

Die ¹³C-NMR-Daten von (1) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum von (1) bei –40 °C in Diethylether rel. TMS.

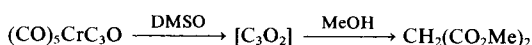
	CO _{cis}	CO _{trans}	C-1	C-2	C-3
δ	212.8	224.0	440.6	—	389.9

Die Werte von δCO_{cis} und δCO_{trans} sowie deren Differenz sind für eine Pentacarbonylchrom-Verbindung normal^[5]. Die vorläufige Zuordnung der beiden extremen Resonanzen zu C-1 und C-3 stützt sich auf die Ladungsverteilung für C₃O in (1) aus MO-Berechnungen nach der Extended-Hückel-Methode^[6].

Im Massenspektrum von (1) beobachtet man die sukzessive Abspaltung von drei CO-Gruppen ($m/e=244$ [M]⁺, 216 [M–CO]⁺, 188 [M–2CO]⁺, 160 [M–3CO]⁺). Ein weiterer Fragmentierungspfad wird durch das Auftreten von $\text{Cr}(\text{CO})_6^+ = [\text{M} - \text{C}_2]^+$ und dessen CO-Abspaltungsserie angezeigt. Die Intensität des rein organischen Fragmentions $m/e=76$ [C₃O]⁺ hängt von der Ionenquellentemperatur ab; es verliert sukzessive Kohlenstoff.

In *n*-Hexan-Lösung zersetzt sich (1) selbst bei 0 °C noch merklich unter Entfärbung. Das metallhaltige Produkt $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird offenbar unter Verlust eines C₂-Fragments gebildet, aus dem in bekannter Reaktionsweise^[7] stark ungesättigte organische Spezies (acetylenische und cumulenische IR-Banden) entstehen können.

Oxidation von (1) nach Casey et al.^[8] und Methanolyse führen nach



zu Malonsäuredimethylester (GC/MS-Analyse).

Unsere Befunde zeigen, daß das zum CO-Molekül cumuloge^[9] C₃O als Ligand stabil ist. Der Komplex (1) läßt sich somit in die Klasse von Koordinationsverbindungen einreihen, bei denen sonst nur in Tieftemperatur-Matrices nachweisbare Partikeln eine beträchtliche Stabilisierung erfahren.

1.4 g (2.5 mmol) $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{CO})_5\text{CrI}]$ werden bei -60°C in 90 ml CH_2Cl_2 und 10 ml Ether gelöst. Dazu gibt man 700 mg AgBF_4 und läßt auf -20°C erwärmen. Diesem Gemisch fügt man $\text{AgC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Na}$ (Herstellung siehe unten) in geringem Überschuß hinzu und homogenisiert im Ultraschallbad unter Kühlung auf ca. -30°C . Nach 1 h Rühren bei -10°C werden 0.5 ml Thiophosgen zugegeben, wobei die Farbe der Lösung von gelb nach violett umschlägt. Bei wesentlich kürzeren Reaktionszeiten erhält man ein Gemisch mit dem Thiophosgenkomplex $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Cl}_2\text{CS})$, der bei der Aufarbeitung nicht abgetrennt werden kann. Nach Filtrieren über Kieselgur wird das Lösungsmittel unterhalb -10°C abgezogen. Man nimmt mit *n*-Pentan auf und chromatographiert an Silicagel ($l=20\text{ cm}$) bei -50 bis -60°C . Das Eluat der tiefvioletten Zone wird bei -20°C eingengt. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand bei 0°C an einen Kühlfinger (-20°C) sublimiert. Ausbeute: 220 mg (1) (36%).

$\text{AgC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Na}$ wird in Kombination zweier Vorschriften von Bayer^[10a] und Wille et al.^[10b] aus dem Na-Salz der Propiolsäure in Sodalösung durch Zugabe von AgNO_3 hergestellt, wobei das Acetylid als gelber Niederschlag ausfällt. Man filtriert ab und wäscht mehrmals mit Wasser, Ethanol und Ether. Da das lichtempfindliche Acetylid in gealtertem Zustand leicht detoniert, kann es nicht gelagert werden!

Eingegangen am 11. Juli 1979 [Z 414]

- [1] H. Berke, *Angew. Chem.* 88, 684 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 624 (1976).
 [2] J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, *J. Organomet. Chem.* 43, 357 (1972).
 [3] R. L. DeKock, W. Welner Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 93, 7106 (1971).
 [4] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, *Aust. J. Chem.* 27, 2392 (1974); R. F. C. Brown, G. L. McMullen, *ibid.* 27, 2385 (1974).
 [5] L. J. Todd, J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 77, 1 (1974).
 [6] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963); R. Hoffmann, W. N. Libscomb, *ibid.* 36, 2179, 3489 (1962); 37, 2872 (1962).
 [7] P. S. Skell, J. J. Havel, M. J. McGlinchey, *Acc. Chem. Res.* 6, 97 (1973).
 [8] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, Ch. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2127 (1977).
 [9] Vgl. M. Parmantier, J. Galloy, M. van Meersche, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 87, 33 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 53 (1975).
 [10] a) A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18, 2274 (1885); b) F. Wille, W. Schwab, *Z. Naturforsch. B* 32, 733 (1977).

Erstmalige Fixierung des instabilen Schwefelmonoxids in einem Cluster: Synthese und Struktur von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})\text{SO}$

Von László Markó, Bernadett Markó-Monostory, Thomas Madach und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Wie seit langem bekannt, entstehen beim Ansäuern wäßriger Lösungen, die Tetracarbonylferrat und Sulfid enthalten, die mehrkernigen Eisencarbonylsulfide $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ (1) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ ^[1]. Der Verlauf dieser komplizierten Reaktion ist noch ungeklärt, doch kann angenommen werden, daß dabei $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ als starkes Reduktionsmittel mitwirkt. Wir haben neben den genannten Produkten jetzt in geringem Anteil auch eine stärker polare Verbindung (2) gefunden, die in gu-

ter Ausbeute aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}^-$ herstellbar ist, das sich durch partielle Oxidation aus $\text{Fe}(\text{CO})_2^{2-}$ bildet.

(2) erwies sich als der neuartige Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})\text{SO}$, seine Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und EI-Massenspektrum gesichert. Das IR-Spektrum (in Hexan: 2070 vs, 2052 vs, 2035 s, 2026 m, 2017 w, 1992 cm^{-1} w, br) ist dem von (1) sehr ähnlich, nur um 7–20 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Außerdem zeigt (2) eine starke Bande bei 1107 cm^{-1} (in KBr), die der SO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

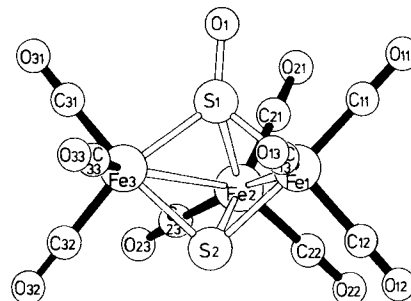


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (2) im Kristall.

Cluster-Bindungslängen [pm]

Fe1	Fe2	262.3(1)	Fe2	Fe3	264.7(1)
Fe1	S1	214.0(1)	Fe1	S2	226.9(1)
Fe2	S1	222.2(1)	Fe2	S2	223.0(1)
Fe3	S1	213.9(1)	Fe3	S2	226.3(1)
S1	O1	147.1(2)			

Die Struktur von (2) wurde röntgenographisch bestimmt^[2] (vgl. Abb. 1) und somit erstmals das Vorliegen eines SO-Liganden bewiesen^[3]. Die S—O-Bindungslänge beträgt 147 pm und entspricht der im freien SO (148 pm)^[4a] sowie vielen anderen S=O-Doppelbindungen^[4b]. Die Fe—S-Bindungen zur SO-Gruppe sind deutlich kürzer als zum S-Atom, was wohl auf der Radienkontraktion des Schwefels durch den elektronegativen Bindungspartner Sauerstoff beruht. Dieses Heranrücken der SO-Gruppe an das Zentrum des Moleküls hat einen S—S-Kontaktabstand von nur 272 pm zur Folge, der deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ($2 \times 185\text{ pm}$) ist. In Analogie zu einigen Komplexen des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-X})_2$ ^[5] muß deshalb auch hier eine partiell bindende S—S-Wechselwirkung angenommen werden.

Die Tatsache, daß (2) – ähnlich wie (1)^[6] – ein offenes Dreieck aus Eisenatomen, also nur zwei Metall-Metall-Bindungen enthält, führt zu dem Schluß, daß das SO-Molekül wie das S-Atom ein 4-Elektronen-Ligand ist. Dafür spricht auch die weitgehende Verwandtschaft der Strukturen von (1) und (2).

Die große Ähnlichkeit der beiden Komplexe erlaubt auch die Betrachtungsweise, daß (2) das Produkt der Addition eines Lewis-sauren O-Atoms an (1) ist, wobei die Bindungsverhältnisse im Gerüst von (1) nicht wesentlich verändert werden. Die dazu ausreichende Basizität eines μ_3 -gebundenen Schwefelatoms in M_3S -Clustereinheiten konnte schon nachgewiesen werden: An den Cluster $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ ^[7] läßt sich das 16-Elektronen-Fragment $\text{Cr}(\text{CO})_5$ addieren^[8], wobei ebenfalls die Struktur praktisch unverändert bleibt. (2) kann auch als Zwischenstufe der Reduktion von Sulfit zu Sulfid durch Eisencarbonylwasserstoffe aufgefaßt werden $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}_2]$ hat eine geringere Reduktionskraft als $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$!

Im Gegensatz zu seiner Entstehung sind Bindung und Struktur von (2) nicht ungewöhnlich. Das läßt die Vermutung zu, daß noch weitere SO-Cluster zu gewinnen sind.

[*] Prof. Dr. L. Markó

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie
 Schönherz Z. u. 12, H-8200 Veszprém (Ungarn)

Dr. B. Markó-Monostory
 Ungarisches Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut
 H-8200 Veszprém (Ungarn)

Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. T. Madach
 Chemisches Laboratorium der Universität
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg