

tallkomplexes mit einem Pentabenzylcyclopentadienylliganden, $\{[C_5(CH_2C_6H_5)_5]Co(CO)_2\}$, zeigt, daß vier der fünf Benzylgruppen vom Cobalt weg orientiert sind^[10].

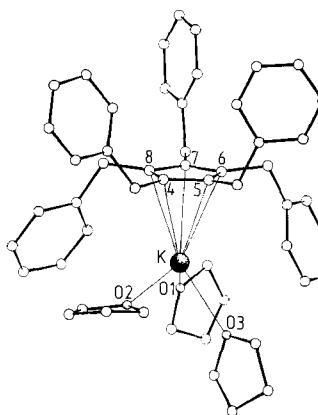


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung [15] der Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: K-O1 269.0(4), K-O2 273.7(4), K-O3 277.9(5) (Mittelwert 273.5), K-C4 296.8(5), K-C5 305.1(5), K-C6 309.5(5), K-C7 307.0(5), K-C8 298.9(5) (Mittelwert 303.5), K-Cp-Ringzentrum 278.8(3), „Ring-Slippage“ = Abstand zwischen der Projektion des Metalls auf die Ringebene und dem Ringzentrum 17.4, C4-C5 143.3(7), C5-C6 140.5(7), C6-C7 139.6(7), C7-C8 141.0(7), C4-C8 139.7(7) (Mittelwert 140.8); O1-K-O2 118.2(1), O1-K-O3 92.3(1), O2-K-O3 75.4(1).

Der Abstand K-Cp-Ringzentrum beträgt 278.8(3) pm, der mittlere K-C-Abstand 303.5 pm; zum Vergleich: Der K-C-Abstand in KCH_3 (Schwerpunkt der CH_3 -Gruppe) ist 322^[11], der Mittelwert der K-C-Abstände in $K[C_5H_4(SiMe_3)_2]$ 300 pm^[8]. Der mittlere K-O-Abstand in 1 beträgt 273.5 pm, der Abstand zur O1-O2-O3-Ebene, die gegen den nahezu planaren Cyclopentadienylring (Abweichung der C-Atome von der „besten Ebene“ maximal 4.9 pm) um 19.4(2) $^\circ$ geneigt ist, 133(1) pm; Vergleichszahlen hierzu sind die mittleren K-O-Abstände in $K[C_5(NO_2)_2Cl_3]$, in dem das Kalium-Ion von einem irregulären Oktaeder von Sauerstoffatomen umgeben ist^[12], mit ca. 258–294 pm und in $K[C_5(CO_2Me)_5] \cdot MeOH$ mit ca. 264–288 pm^[13].

Die C-C-Bindungslängen im Cp-Ring variieren von 139.6(7) bis 143.3(7) pm, gemittelt 140.8 pm, und ähneln demnach denen in Cyclopentadien C_5H_6 mit 141 pm^[14].

Arbeitsvorschrift

In einem 250 mL-Schlenk-Kolben werden in 100 mL flüssigem NH_3 2.27 g (58.09 mmol) Kalium, dessen Oberfläche vorher in 1-Butanol gereinigt wurde, aufgelöst. NH_3 wird abgedampft, der pulvrige Rückstand von Kaliummetall im Hochvakuum getrocknet und anschließend in 80 mL wasserfreiem THF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 30 g (58.09 mmol) Pentabenzylcyclopentadien, gelöst in 50 mL wasserfreiem THF, bei Raumtemperatur getropft. Nachdem sich das suspendierte Kaliummetall aufgelöst hat, wird die Reaktionslösung bei ca. $-37^\circ C$ aufbewahrt; man erhält farblose, durchsichtige Kristalle mit einem Schmelzpunktsintervall von 35–45°C (unkorr.); die Ausbeute beträgt 31.33 g (ca. 70%).

Eingegangen am 2. Februar 1989 [Z 3152]

CAS-Registry-Nummern:

1, 120686-85-3; $C_5H(CH_2C_6H_5)_5$, 67209-29-4.

[1] P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 123.

[2] T. F. Berlitz, H. Sinning, J. Lorberth, U. Müller, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 744.

[3] H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckermann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 773; H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckermann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2656.

[4] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 789.

[5] H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckermann, *J. Organomet. Chem.* 354 (1988) 7.

[6] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169.

[7] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 1.

[8] P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 99 (1987) 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 583.

[9] 1 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$; $a = 1198.2(7)$, $b = 1530.6(2)$, $c = 2458.7(13)$ pm, $\beta = 102.07(3)^\circ$. 3875 beobachtete Reflexe mit $F_0 > 3 \sigma(F_0)$ wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung bei 193 K gemessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 12 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle schwereren Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, die H-Atome wurden auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor einbezogen (509 Parameter). Unter Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_0)$ und Anbringen einer Extinktionskorrektur $[F_C(\text{korr}) = F_C(1 - \epsilon F_C^2 / \sin \theta)]$ mit $\epsilon = 1.8 \times 10^{-7}$] resultierten die Zuverlässigkeitsskalen $R = 0.070$ und $R_w = 0.055$ [16]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS-53 777, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Organometallics* 5 (1986) 1635.

[11] E. Weiss, G. Sauermann, *Chem. Ber.* 103 (1970) 265; *Angew. Chem.* 80 (1968) 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 133.

[12] Y. Otaka, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1590.

[13] M. I. Bruce, J. K. Walton, M. L. Williams, S. R. Hall, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2209.

[14] G. Liebling, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 202.

[15] E. Keller, *SCHAKAL-86B* (A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models), Freiburg 1986.

[16] G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge 1976; *SHELXS-86* (Program for Crystal Structure Solution), Göttingen 1986.

Ein neuer Weg zu Schlüsselbausteinen für die Synthese von 5,6-DiHETE und Lipoxin A₄

Von Agnès Gigou, Jean-Paul Lellouche,
Jean-Pierre Beaucourt*, Loïc Toupet und René Grée*

Aufgrund ihrer interessanten Stereochemie und ihrer wichtigen biologischen Eigenschaften sind polyhydroxylierte Metaboliten der Arachidonsäurekaskade attraktive Zielmoleküle. 5,6-DiHETE **1**^[1] und Lipoxin A₄ **2**^[2] (Schema 1) sind typische Beispiele für eine Gruppe von Metaboliten mit einer Glycoleinheit vicinal zu einem Polyensystem. Bei der Totalsynthese der Verbindungen **1** und **2** sind die Carbonate **3a, b** wichtige Schlüsselbausteine. Sie sind bereits in vielstufigen Synthesen hergestellt worden: aus 2-Desoxy-d-ribose das *erythro*- und aus Xylose das *threo*-Isomer^[3].

Wir beschreiben nun eine neue, stereoselektive Synthese der Verbindungen **3c, d** als Racemate, ausgehend vom Butadien(tricarbonyl)eisen-Komplex **4**^[4]. Schlüsselschritt ist die diastereo-selektive Osmolyserung von Doppelbindungen vicinal zum Organometall-Komplexfragment^[5].

Durch Wittig-Reaktion von **4** mit 5-(Triphenylphosphorandiyl)pentansäure und anschließende in-situ-Veresterung erhält man eine 4:1-Mischung der komplexierten Triene **5** und **6** (Schema 2), die sich chromatographisch leicht trennen

* Dr. J.-P. Beaucourt, A. Gigou, Dr. J.-P. Lellouche

Service des Molécules Marquées, Bât. 547

CEN Saclay

F-91191 Gif-Sur-Yvette (Frankreich)

L. Toupet

Département de Physique Cristalline, UA CNRS 804

Université de Rennes I

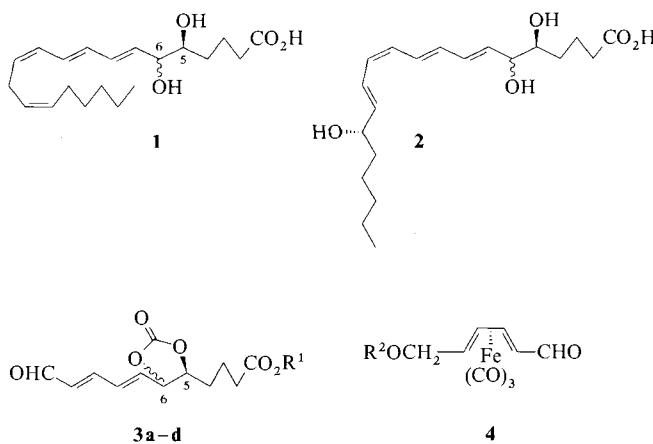
F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

Dr. R. Grée

Laboratoire de Chimie Organique Biologique, CNRS UA 704

ENSCR

Avenue du Gal Leclerc, F-35700 Rennes-Beaulieu (Frankreich)



Schema 1. 3a,b: R¹ = C₂H₅; 3c,d: R¹ = CH₃; 4: R² = SiPh₂tBu. Die *erythro*-Isomere 3a,c haben die Konfiguration (5S,6R), die *threo*-Isomere 3b,d sind (5S,6S)-konfiguriert.

lassen^[6]. Die Osmolyierung von 5 und 6 verläuft glatt und ohne Dekomplexierung, und man erhält – in nahezu quantitativer Ausbeute – aus 5 das komplexierte Diol 7 und aus 6 die diastereomeren Diole 8 und 9 (Nachweis durch HPLC und 300MHz-¹H-NMR). 7 lässt sich in das cyclische Carbonat 10 umwandeln (Ausbeute bezogen auf 5: 63%; spektroskopische Daten siehe Tabelle 1); analog erhält man aus dem Gemisch der Diole 8 und 9 die komplexierten *threo*-Carbonate 11 und 12 im Verhältnis 9:1 (Ausbeute bezogen auf 6: 77–81%); 11 und 12 lassen sich chromatographisch trennen.

Die Konfigurationen der Carbonate 10–12 konnten durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden^[7]. Interessanterweise addiert sich Osmiumtetroxid an die freie

Doppelbindung in allen Fällen *anti* zur Fe(CO)₃-Einheit. Das *E*-Alken 6 liegt vermutlich als Gleichgewichtsmischung von *s-trans*- und *s-cis*-Konformer vor; ersteres führt zum Hauptprodukt 8, letzteres zu 9. Diese Ergebnisse stimmen gut mit dem Verlauf der Addition von Diazoverbindungen an strukturell ähnliche Triene überein^[8].

Dekomplexierung (Ce⁴⁺, MeOH, -15 °C, 80–95%), Desilylierung (nBu₄N⁺F⁻, 3 H₂O, THF, 0 °C, *erythro*: 80%; *threo*: 77%) und Oxidation (Pyridiniumdichromat, CH₂Cl₂, 20 °C, *erythro*: 80%; *threo*: > 95%) überführen 10 in 3c als Racemat, während aus 11 ausschließlich 3d entsteht^[10].

Die vorliegenden Ergebnisse verdeutlichen die Anwendungsmöglichkeiten von Butadien(tricarbonyl)eisen-Komplexen in der Synthese; einige Aspekte der Methode seien abschließend noch herausgestellt: 1. Obwohl unsere bisherigen Untersuchungen auf Racemate beschränkt waren, sollten auch asymmetrische Synthesen möglich sein; da kürzlich die Enantiomerentrennung von 4 gelungen ist^[9]. 2. Die Fe(CO)₃-Einheit sollte es ermöglichen, zwischen den beiden Hydroxygruppen in 7 und 8 zu unterscheiden^[12], so daß man auf diesem Weg vielleicht zu modifizierten Fettsäuremetaboliten kommen könnte. 3. Die Methode sollte sich auch auf die Synthese anderer Derivate wie 11,12- und 14,15-DiHETE ausdehnen lassen. Dies wird zur Zeit von uns untersucht.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von 10.

IR (KBr-Preßling): $\bar{\nu}$ = 2045(s), 1985(s), 1950(s), 1790(s), 1735(m) cm⁻¹. – MS (EI): m/z 504.1 (8.6%), 448.0 (5.7%), 28.0 (100.0%). – ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.32 (dd, 1H, J = 8.5, 7.3 Hz), 1.07–1.21 (m, 1H), 1.16 (s, 9H), 1.22–1.30 (m, 2H), 1.32–1.70 (m, 2H), 1.94 (t, 2H, J = 6.8 Hz), 3.34 (s, 3H), 3.50 (dd, 1H, J = 6.2, 12.3 Hz), 3.64 (dd, 1H, J = 7.6, 8.1 Hz), 3.72 (dd, 1H, J = 5.2, 12.4 Hz), 3.75 (dt, 1H, J = 7.2, 6.6 Hz), 4.46 (dd, 1H, J = 5.1, 7.7 Hz), 4.57 (dd, 1H, J = 5.1, 8.8 Hz), 7.20–7.30 (m, 6H), 7.70–7.80 (m, 4H)

Experimentelles

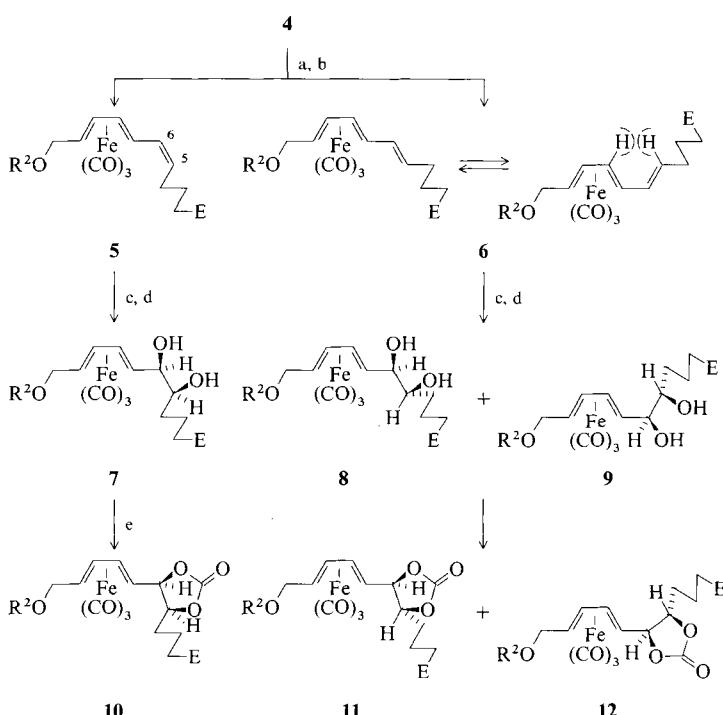
7: Zu einer Lösung von 240.0 mg (0.4 mmol) des Alkens 5 in 5 mL wasserfreiem Pyridin gibt man unter Stickstoff bei 20 °C tropfenweise 3 mL einer 0.2 M Lösung von Osmiumtetroxid in Pyridin (1.5 Äquiv.). Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 20 °C gerührt. Zur Zersetzung des Osmiumsäureesters wird 16 h bei 20 °C mit einem Überschuß an wässriger Na₂S₂O₈-Lösung (10.5 mmol, 18.0 Äquiv.) gerührt. Anschließend wird die dunkelrote Lösung in einen Scheide-trichter mit 25 mL 3proz. HCl überführt und die wäßrige Phase mit 2 × 25 mL Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 × 10 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das gelbe Öl wird in Methanol gelöst und durch HPLC gereinigt (KC18-reversed-phase-Säule SEP PAK). Das Diol 7 wird in 96% Ausbeute erhalten und ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

10: Zu einer Lösung von 266.9 mg (0.43 mmol) des *erythro*-Diols 7 in 1 mL wasserfreiem Benzol gibt man tropfenweise eine Suspension von 76 mg (0.47 mmol, 1.09 Äquiv.) N,N'-Carbonyldiimidazol Im₂CO in 10 mL wasserfreiem Benzol. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 45 °C gerührt, anschließend bei 64 °C mit weiteren 76 mg (0.47 mmol, 1.09 Äquiv.) Im₂CO versetzt und 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann überführt man das Reaktionsgemisch in einen Scheide-trichter mit 25 mL Wasser und extrahiert mit 3 × 25 mL Essigester. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 3 × 25 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan:Essigester = 80:20). Das Carbonat 10 wird in Form gelber Kristalle in 75% Ausbeute (209 mg) erhalten.

11/12: Das Gemisch der *threo*-Diole 8 und 9 ist einfacher in die cyclischen Carbonate zu überführen. In diesem Fall werden nur einmal 170 mg (5.0 Äquiv.) Im₂CO zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 1.5 h bei 20 °C gerührt. Die Aufarbeitung und chromatographische Trennung der gelben, kristallinen *threo*-Carbonate 11 und 12 erfolgt wie für 10 beschrieben (11 + 12: 115.9 mg, 85%; 11:12 = 90:10).

Eingegangen am 23. Januar 1989 [Z3136]

[1] 5,6-DiHETE (Biosynthese und biologische Eigenschaften: E. J. Goeltz, W. C. Pickett, *J. Exp. Med.* 153 (1981) 482; P. Sirois, S. Roy, G. Berardin, P. Valleraud, P. Borgeat, *Prostaglandins* 24 (1982) 405; J. Haeggström,



Schema 2. E = CO₂Me; R² = SiPh₂tBu. 0.5 mmol 4 werden eingesetzt. a) Br⁺Ph₃P(CH₂)₄CO₂H (0.92 mmol, 1.83 Äquiv.), (Me₃Si)₂NLi (1.83 mmol, 1.83 Äquiv.), THF (4.5 mL), HMPA (0.6 mL), 1.5 h, -20 °C → 0 °C; 4 (0.5 mmol), THF (2.5 mL), 1.5 h -78 °C, dann 1.5 h -20 °C. b) Me₂SO₄ (4.2 mmol, 8.4 Äquiv.), 18 h -10 °C (80–90% bezogen auf 4). c) 5 oder 6 (0.4 mmol), OsO₄ (0.6 mmol, 1.5 Äquiv.), Pyridin (8 mL), 2 h 20 °C, d) Na₂S₂O₈ (10.5 mmol), H₂O (20 mL), 16 h 20 °C (95% bezogen auf 5 oder 6). e) 7 (0.43 mmol), Im₂CO (0.47 mmol, 1.09 Äquiv.), Benzol (13 mL), 2 h 40 °C, dann Im₂CO (0.47 mmol, 1.09 Äquiv.), 1 h 64 °C (66%). f) 8 + 9 (0.21 mmol), Im₂CO (1.05 mmol, 5.0 Äquiv.), Benzol (11 mL), 1.5 h 20 °C (81–85%).

- J. Meijer, O. Radmark, *J. Biol. Chem.* 261 (1986) 6332; J. F. Medina, J. Haeggström, A. Wetterholm, A. Wallin, O. Radmark, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 143 (1987) 697; J. Haeggström, A. Wetterholm, M. Hamberg, J. Meijer, R. Zipkin, O. Radmark, *Biochim. Biophys. Acta* 958 (1988) 469; N. Ueda, S. Yamamoto, *J. Biol. Chem.* 263 (1988) 1937.

[2] Lipoxin A₄ (Biosynthese und biologische Eigenschaften): C. N. Serhan, M. Hamberg, B. Samuelsson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 5335; J. Palmblad, H. Gyllen-Hammar, B. Ringertz, C. N. Serhan, B. Samuelsson, K. C. Nicolaou, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 145 (1987) 168; K. F. Badr, C. N. Serhan, K. C. Nicolaou, B. Samuelsson, *ibid.* 145 (1987) 408; B. Samuelsson, S. E. Dahlén, J. A. Lindgren, C. A. Rouzer, C. N. Serhan, *Science (Washington)* 237 (1987) 1171; G. Feuerstein, A. L. Siren, *FEBS Lett.* 232 (1988) 51.

[3] J. Adams, B. J. Fitzsimmons, Y. Girard, Y. Leblanc, J. F. Evans, J. Rokach, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 464.

[4] Die Synthesen von **4** aus einem anderen Komplex (*Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1961) wird an anderer Stelle beschrieben werden.

[5] Für ein früheres Beispiel siehe B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. G. Parker, S. R. Postle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 794; auch die Osmylierung einer Doppelbindung in größerem Abstand zur (Dienyl)Fe(CO)₃-Einheit ist beschrieben: A. J. Pearson: *Metallo-Organic Chemistry*, Wiley, New York 1985, S. 269.

[6] **5** und **6** wurden durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (Merck Kieselgel 60, Hexan:Ether = 9:1) getrennt. Die Konfiguration an der nichtkomplexierten Doppelbindung der Triene ist durch die Größe der Kopplungskonstante ³J(H₅, H₆) gesichert (300 MHz, C₆D₆): **5**: 10.5 Hz; **6**: 15.1 Hz.

[7] L. Toupet, A. Gigou, J.-P. Lellouche, J.-P. Beaucourt, R. Grée, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.

[8] M. Franck-Neumann, D. Martina, M. P. Heitz, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) 61.

[9] P. Mangeney, A. Alexakis, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2677.

[10] Die spektroskopischen Daten von **3c** und **3d** als Racematen stimmen gut mit den angenommenen Strukturen überein. Die *erythro/threo*-Konfigurationen wurden durch Vergleich der spektroskopischen (¹H-NMR, 300 MHz; MS) und physikochemischen Daten (TLC, HPLC) mit denen auf anderem Wege hergestellter Proben (5S,6R)-**3c** und (5R,6R)-**3d** [11] bestimmt.

[11] C. Kugel, J.-P. Lellouche, J.-P. Beaucourt, G. Niel, J.-P. Girard, J.-C. Rossi, unveröffentlicht.

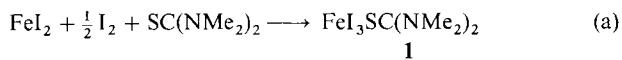
[12] Erste Versuche ergaben beispielsweise, daß **7** und **8** selektiv in 5-Position tosyliert werden können.

Fel₃SC(NMe₂)₂, ein neutraler Thioharnstoff-Komplex von Eisen(III)-iodid **

Von Siegfried Pohl*, Ulrich Bierbach und Wolfgang Saak

Verbindungen von Eisen(III) mit Iodid werden in Lehrbüchern als instabil oder nicht existent beschrieben^[1]. Kürzlich wurde über die Synthese von FeI_3 aus $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$ und Iod berichtet^[2], das sich in Lösung zu FeI_2 und Iod zersetzt, in festem Zustand dagegen monatelang haltbar sein soll. Eine Charakterisierung des Festkörpers war allerdings bisher nicht möglich, da stets nur geringe Mengen isoliert werden konnten.

In einer einfachen Reaktion konnten wir nun aus Eisen(II)-iodid, Iod und Tetramethylthioharnstoff in Dichlormethan nach Gleichung (a) Triido(1,1,3,3-tetramethylthioharn-



stoff-S)eisen(III) **1** nahezu quantitativ erhalten^[3]. Die Verbindung wurde durch IR- und UV/VIS-Spektren, Elementaranalysen sowie eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[4].

[*] Prof. Dr. S. Pohl, U. Bierbach, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Das Eisen(III)-Zentrum ist in 1 tetraedrisch von drei Iod- und einem Schwefelatom koordiniert (Abb. 1). Die Fe-I-Abstände entsprechen Werten, wie sie auch in Tetraiodoferrat(III)-Ionen gefunden wurden^[5, 6]. Der Fe-S-Abstand liegt mit 231.1 pm nur geringfügig über den Fe-S-Bindungslängen in $\text{Et}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SPh})_4]$ (Mittelwert 229.6 pm)^[7].

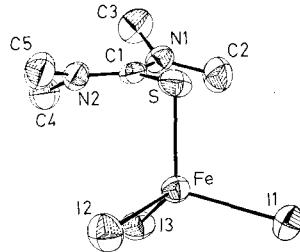
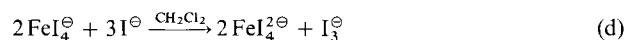
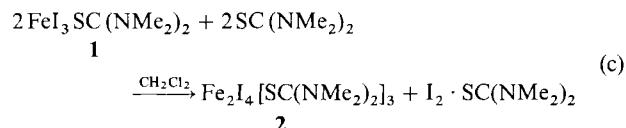


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Fe-I1 255.3(1), Fe-I2 253.0(1), Fe-I3 253.7(1), Fe-S 231.1(2), C1-S 174.6(7), C1-N1 133.8(9), C1-N2 133.2(9); I1-Fe-I2 111.6(1), I1-Fe-I3 110.3(1), I2-Fe-I3 108.6(1), S-Fe-II 106.2(1), S-Fe-II 110.7(1), S-Fe-I3 109.3(1), C1-S-Fe 101.4(2). Die Ebenen durch N1-C2-C3 und N2-C4-C5 sind um 27.4 bzw. - 24.9° gegen die Ebene durch S-C1-N1-N2 gedreht.

Die Synthese von **1** entspricht der von Tetraiodoferrat(III) [Gl. (b)]^[8, 9]. **1** ist wie FeI_4^{\ominus} (z. B. als Et_4NFeI_4) gegenüber

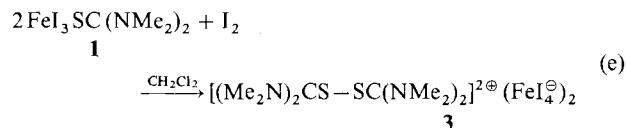


Eigenersetzung unter Normalbedingungen thermodynamisch stabil. Auch mit zusätzlichen Liganden reagieren **1** und FeI_4^{\ominus} analog, Eisen wird jeweils reduziert [Gl. (c) bzw. (d)^[8]]. Diese Reduktion von Eisen bei Ligandenüberschuss



ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß Eisen(III)-Iod-Verbindungen für instabil gehalten werden.

Im Gegensatz zu $\text{FeI}_4^{(10)}$ reagiert **1** jedoch mit Iod, und zwar unter Oxidation von Tetramethylthioharnstoff [Gl. (e)]. (Die Verbindungen **2** und **3** wurden ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[10]).



Eine mit (e) vergleichbare Reaktion mit einem Oxidationsmittel, das in reduzierter Form nicht wie Iodid an Eisen(III) koordiniert, ist möglicherweise der günstigste Weg zu FeI₃.

Eingegangen am 30. Januar 1989 [Z 3146]

[1] Siehe beispielsweise: N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1985, S. 1266; *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 1388.

[2] K. B. Yoon, J. K. Kochi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 561 (1988) 174.

[3] Arbeitsvorschrift: Eine Mischung von 1.55 g (5 mmol) sublimiertem FeI_2 , 0.66 g (5 mmol) Tetramethylthioharnstoff und 0.64 g (2.5 mmol) Iod wird in 50 mL Dichlormethan bis zum vollständigen Lösen von FeI_2 (ca. 6 h) gerührt. Nach Einengen der Lösung auf 20 mL und Zugabe von 50 mL Toluol setzt Kristallisation ein. Die erste Kristallfraktion sind 1.81 g (64%). 1. Nach Aufarbeiten der Mutterlauge ist die Ausbeute nahezu quantitativ; befriedigende C,H,N-Analysen. I bildet schwarze, plättchenförmige, an Luft hygroskopische Kristalle.