

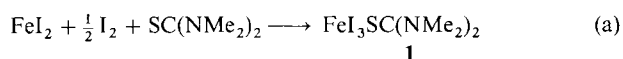
- J. Meijer, O. Radmark, *J. Biol. Chem.* 261 (1986) 6332; J. F. Medina, J. Haeggström, A. Wetterholm, A. Wallin, O. Radmark, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 143 (1987) 697; J. Haeggström, A. Wetterholm, M. Hamberg, J. Meijer, R. Zipkin, O. Radmark, *Biochim. Biophys. Acta* 958 (1988) 469; N. Ueda,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

FeI₃SC(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 FeI₃ aus FeI₂(CO)₄ und Iod berichtet^[2], das sich in Lösung zu FeI₂ 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) Triiodo(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 25 03, 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 den 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 Et₄N[Fe^{III}(SPh)₄] (Mittelwert 229.6 pm)^[7].

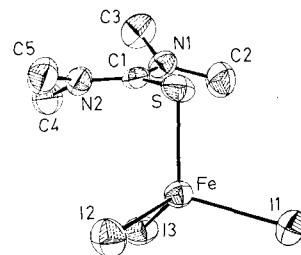
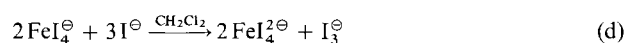
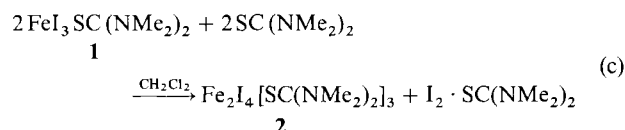


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Fe-I1 255.3(1), Fe-I2 253.0(1), Fe-I3 253.7(1), Fe-S 231.1(2), C1-S 174.6(7), C1-N1 133.8(9), C1-N2 133.2(9), I1-Fe-I2 111.6(1), I1-Fe-I3 110.3(1), I2-Fe-I3 108.6(1), S-Fe-I1 106.2(1), S-Fe-I2 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 FeI₄[⊖] (z. B. als Et₄NFeI₄) gegenüber

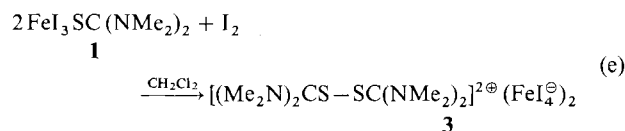


Eigenzersetzung unter Normalbedingungen thermodynamisch stabil. Auch mit zusätzlichen Liganden reagieren **1** und FeI₄[⊖] analog, Eisen wird jeweils reduziert [Gl. (c) bzw. (d)]^[8]. Diese Reduktion von Eisen bei Ligandenüberschuß



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

Im Gegensatz zu FeI₄[⊖]^[6] 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 FeI₂, 0.66 g (5 mmol) Tetramethylthioharnstoff und 0.64 g (2.5 mmol) Iod wird in 50 mL Dichlormethan bis zum vollständigen Lösen von FeI₂ (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. **1** bildet schwarze, plättchenförmige, an Luft hygroskopische Kristalle.

- [5] S. Pohl, W. Saak, Z. Anorg. Allg. Chem. 523 (1985) 25.
 [6] W. Saak, S. Pohl, Z. Anorg. Allg. Chem. 552 (1987) 186.
 [7] S. A. Koch, L. E. Maelia, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 5944.
 [8] S. Pohl, W. Saak, Z. Naturforsch. B39 (1984) 1236.
 [9] Zur Synthese von FeI_2^{O} aus FeCl_2^{O} siehe J. L. Ryan, Inorg. Chem. 8 (1969) 2058. Die dort beobachtete schnelle Zersetzung von FeI_2^{O} bei Normaltemperatur führte zu Syntheseversuchen bei tieferen Temperaturen. Nach unseren Ergebnissen ist diese Zersetzung aber nicht in einer thermodynamischen Instabilität gegenüber Eigenzersetzung, sondern ausschließlich im Verhalten von FeI_2^{O} bei Ligandenüberschuß begründet (siehe Text).
 [10] U. Bierbach, W. Saak, S. Pohl, unveröffentlicht.