Über Eisendicarbonyl-Derivate mit Diphenyl-dichalkogenen und mit Tetraphenyldiphosphin

W. HIEBER und K. KAISER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der TH München
(Z. Naturforsch. **24 b**, 778–779 [1969]; eingegangen am 11. April 1969)

Im Anschluß an frühere Arbeiten über Kohlenoxid-Komplexe des Eisens mit schwefelorganischen Liganden wurde das Verhalten von Eisenpentacarbonyl gegenüber Diphenyldisulfid, -diselenid und Tetraphenyldiphosphin untersucht.

Bekanntlich erhält man bei der Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Diphenyldichalkogen $\text{E}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) die zweikernigen Eisentricarbonyl-Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{EC}_6\text{H}_5]_2$ ¹, Magnetochemische sowie IR- und Mol.-Gew.-Messungen² weisen auf eine Struktur mit μ -Sulfobrücken zwischen den Metallatomen hin. Beim Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{S}]_2$ ist nach neueren Röntgenstruktur-Untersuchungen³ zusätzlich zu den bereits früher von uns angenommenen μ -Sulfobrücken eine Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen anzunehmen. Es war daher von Interesse, die Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Dichalkogeniden zu prüfen.

Während *Diphenyldisulfid* und *Diphenyldiselenid* mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auch in siedendem Pentan nicht reagieren, tritt bei intensiver Bestrahlung mit ultraviolettem Licht alsbald Umsetzung ein. Unter Freisetzung von CO und starker Farbvertiefung bilden sich *Eisendicarbonyl*-Derivate, entsprechend:

Wie aus magnetischen und Mol.-Gew.-Messungen hervorgeht, handelt es sich um *diamagnetische, dreikernige Komplexe*. Sie entsprechen somit den vor kurzem auf ganz anderem Weg erhaltenen Mangancarbonyl-Derivaten $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SR}]_4$ ⁴. Während diese Verbindungen wie die oben erwähnten $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$ μ -Sulfobrücken aufweisen, muß für die vorliegenden Komplexe eine Chalkogen-Chalkogen-Bindung angenommen werden. So zeigt das IR-Spektrum von (1) wie das des freien Diphenyldisulfids starke Absorptionsbanden zwischen 450 und 500 cm^{-1} (Abb. 1), die den *S–S-Streckschwingungen* zugeordnet werden⁵. Bemerkenswert erscheint das Auftreten der *freien Liganden* beim Erhitzen der Carbonyl-Verbindungen auf 130° bzw. 205°, wie es bei den Tricarbonyl-Komplexen nicht beobachtet wird. Ferner zeigt die Verbindung (2) im Kernresonanz-Spektrum zwei Signale von Phenyl-Protonen

Abb. 1. IR-Absorption im Bereich der S-S-Streckschwingung.

(Tab. 1), was auf unterschiedliche Bindung der Liganden hindeutet. In Übereinstimmung mit diesen physikalischen Befunden kann daher die in Abb. 2 wiedergegebene Struktur diskutiert werden. Das Auftreten *verschieden koordinierter Zentralatome in dreikernigen Eisenverbindungen* wurde bereits mehrfach beobachtet wie z. B. in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9$ ⁶.

Abb. 2. Strukturvorschlag für $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{R}_2]_3$, ($\text{S} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

Die entsprechende Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit *Tetraphenyldiphosphin* unter Bestrahlung führt zu der zweikernigen Eisentetracarbonyl-Verbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (3). Auch hier bleibt die Phosphor-Phosphor-Bindung erhalten, wie aus dem Diamagnetismus und dem Mol.-Gew. der Verbindung hervorgeht. Ähnlich gebaute Carbonyl- und Nitrosyl-Komplexe konnten bereits wiederholt nachgewiesen werden⁷.

Das *IR-Spektrum* der Verbindungen zeigt im Bereich von 5 μ scharfe Absorptionsbanden endständiger CO-Gruppen. Die CO-Streckschwingungs-Frequenzen und ¹H-NMR-Signale der Phenylprotonen (aufgenommen in Aceton mit TMS als inneren Standard) der Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

¹ W. HIEBER u. P. SPACU, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 353 [1937].

² W. HIEBER u. J. GRUBER, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 91 [1958]; W. HIEBER u. W. BECK, **305**, 265 [1960].

³ C. H. WEI u. L. F. DAHL, Inorg. Chem. **4**, 1 [1965]; **4**, 493 [1965].

⁴ B. F. G. JOHNSON, P. J. POLLOCK, I. G. WILLIAMS u. A. WOJCICKI, Inorg. Chem. **7**, 831 [1968].

⁵ J. CYMERMAN u. J. B. WILLIS, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1332.

⁶ L. F. DAHL u. P. W. SUTTON, Inorg. Chem. **2**, 1067 [1963].

⁷ W. HIEBER u. R. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 292 [1966]; Z. Naturforsch. **20 b**, 271 [1965].

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}$ [ppm]
$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{S}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	2077, 2039, 2018 ^a 2082, 2033 ^b	
$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	2067, 2027, 2007 ^a 2071, 2019 ^b	7,28; 7,58
$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	2045, 1980, 1962, 1930 ^a 2049, 1979, 1949 ^c	7,52

^a in KBr; ^b in CH_2Cl_2 ; ^c in CCl_4 .

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen und $^1\text{H-NMR}$ -Signale.
^a in KBr; ^b in CH_2Cl_2 ; ^c in CCl_4 .

Versuche

Verbindung (1): 1 g *Diphenyldisulfid* und 5 ml *Eisen-pentacarbonyl* werden in 150 ml Pentan abs. am Rückfluß erhitzt. Man bestrahlt dabei mit einer Hg-Hochdruck-Tauchlampe, wobei sich die Lösung schnell dunkel färbt. Nach ca. 30 Min. werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert (G4) und mehrfach aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Dunkelolivgrüne Kristalle; oberhalb 130° Zers. unter Abspaltung von Diphenyldisulfid.

$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{S}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (990,6)

Ber. Fe 16,91 C 50,92 H 3,06,

Gef. Fe 16,8 C 50,9 H 3,1.

Mol.-Gew. gef. 925 (osmometrisch in CH_3Cl).

Verbindung (2): Darstellung wie Verbindung (1) jedoch mit *Diphenyldiselenid*. Rotbraune Kristalle. Zers. oberhalb 205° unter Abspaltung von Diphenyldiselenid. Löslich in Benzol, Aceton, kaum löslich in Pentan.

$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (1272,0)

Ber. Fe 13,16 C 39,66 H 2,38,

Gef. Fe 13,5 C 39,2 H 2,4.

Verbindung (3): 1,5 g *Tetraphenyldiphosphin* und 5 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden in 150 ml Pentan gelöst und unter Bestrahlung mit einer Hg-Tauchlampe 1 Stde. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert (G4) und das Filtrat zur Trockne eingengt. Man nimmt in 50 ml CH_3OH auf und filtriert ab (G3). Der Rückstand wird mehrfach mit CH_3OH gewaschen und am HV getrocknet. Orangerote Kristalle vom Zers.-P. 164° ; gutl. öslich in Aceton, kaum in CCl_4 , CH_3OH .

$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (706,1)

Ber. Fe 15,81 C 54,42 H 2,85,

Gef. Fe 15,4 C 54,7 H 2,8.

Mol.-Gew. gef. 665 (osmometrisch in CH_3Cl).

Vergleich von Massenspektrometrie und Photochemie. — Effekt von *p*-Phenyl-Substituenten in bicyclischen Cyclopropanen *

H. DÜRR und P. HEITKÄMPER

Institut für organische Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **24 b**, 779—780 [1969]; eingegangen am 13. März 1969)

Unsere Untersuchungen der Photochemie tetrasubstituierter Bicyclo[3.1.0]hexenole (**1**)¹ und -hexenone (**2**)¹ erregten unser Interesse an der Korrelation von Photochemie und Massenspektrometrie von **1** und **2**². Ergebnisse dieser Untersuchungen² ließen zwei Fragen offen: ob auch *p*-phenyloge Substituenten einen Effekt auf die Fragmentierung von **1** und **2** im Massenspektrometer zeigen würden und welcher Art dieser Effekt wäre.

* 13. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe: 12. Mitt. s.: H. DÜRR, G. SCHEPPERS u. L. SCHRADER, Chem. Commun. **1967**, 257.

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4)

In Tab. 1 sind die Teilmassenspektren der Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4) (**1 a–d**) wiedergegeben. Die wichtigsten Fragmentierungen in **1 a–d** sind $M-18 = \text{H}_2\text{O}$, $M-28 = \text{CO}$ und $M-29 = \text{HCO}^\bullet$. Diese Fragmentierungen sind ähnlich wie beim unsubstituierten **1**, wobei die gleichen Fragmente gebildet werden gemäß folgendem Mechanismus:

Aus Tab. 1 ersieht man, daß in der Reihe **1 a–d**, die Eliminierung von H_2O zunehmend begünstigt ist, und daß die Eliminierung von CO und CHO zunehmend ungünstiger wird durch Reste steigender Elektronendonorfähigkeit. Die Brom-Verbindung **1 b** fällt allerdings aus dieser Reihe beträchtlich heraus. In **1 d** liegt der Basispeak bei $M-2$; d. h. die günstigste Spaltung stellt eine Dehydrierung dar. Es ist möglich, daß die Eliminierung von H_2 zum bicyclischen Keton **2 d** führt, das dann CO eliminiert, weil der Peak $M-(\text{CO})-2 = 456$ eine Intensität von 10% aufweist³.

¹ H. DÜRR u. P. HEITKÄMPER, Liebigs Ann. Chem. **716**, 212 [1968] und frühere Publikationen.

² W. BENZ u. H. DÜRR, Tetrahedron [London] **24**, 6503 [1968]; s. dort weitere Literatur über dieses Problem.