

DOI: 10.1002/ange.200601115

# $\alpha$ - und $\beta$ -[Fe<sub>2</sub>( $\mu$ -*StBu*)<sub>2</sub>(*StBu*)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> – Koexistenz zweier Bindungsdehnungsisomere einer klassischen bitetraedrischen Metall-Chalkogenolat-Verbindung\*\*

Bernd Hammann, Changneng Chen, Ulrich Flörke, Ralf Hauptmann, Eckhard Bill, Sebastian Sinnecker und Gerald Henkel\*

Professor Josef Grobe zum 75. Geburtstag gewidmet

Wir haben vor einiger Zeit über homoleptische zweikernige Eisen(II)-Thiolat-Komplexe mit der Koordinationszahl 3 berichtet, bei denen raumfordernde Liganden nicht zu der sonst typischen tetraedrischen Schwefelkoordination geführt hatten.<sup>[1]</sup> Neben diesen Vertretern sind einige weitere homodinukleare Metall(II)-Chalkogenolat-Komplexe bekannt, die aus den gleichen Gründen dreifach koordinierte Zentralatome enthalten.<sup>[2]</sup> Konventionell aufgebaute zweikernige homoleptische Thiolat- und Selenolatkomplexe mit der Koordinationszahl 4 sind dagegen viel häufiger anzutreffen; stellvertretend seien hier nur die Eisen-Alkanthiolat-Komplexe [Fe<sub>2</sub>(SMe)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [Fe<sub>2</sub>(SEt)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [Fe<sub>2</sub>(SiPr)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> und [Fe<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>-*o*-xyl)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (S<sub>2</sub>-*o*-xyl = *o*-Xylol- $\alpha,\alpha'$ -dithiolat) genannt, die aus zwei FeS<sub>4</sub>-Tetraedern mit einer gemeinsamen Kante bestehen.<sup>[3]</sup> Diese Art der Verknüpfung führt zu einer zentralen cyclischen Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Einheit, die bei monofunktionellen Liganden in der Regel vollständig eben, wegen des räumlichen Anspruchs einer näherungsweise tetraedrischen Ligandenumgebung aber zu einer Raute mit stumpfen Winkeln an den Metallatomen (und spitzen Winkeln an den verbrückenden Chalkogen-Donorfunktionen) verzerrt ist.

[\*] Dr. B. Hammann, C. Chen,<sup>[+]</sup> Dr. U. Flörke, Dr. R. Hauptmann,<sup>[++]</sup> Prof. Dr. G. Henkel

Fakultät für Naturwissenschaften, Department Chemie  
Universität Paderborn  
Warburger-Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)  
Fax: (+49) 5251-603423  
E-Mail: biohenkel@uni-paderborn.de

Dr. E. Bill, Dr. S. Sinnecker  
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie,  
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

[†] Aktuelle Adresse:  
State Key Laboratory of Structural Chemistry  
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter  
Fuzhou 350002 (China)

[++] Aktuelle Adresse:  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
Petersenstraße 18, 64287 Darmstadt (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

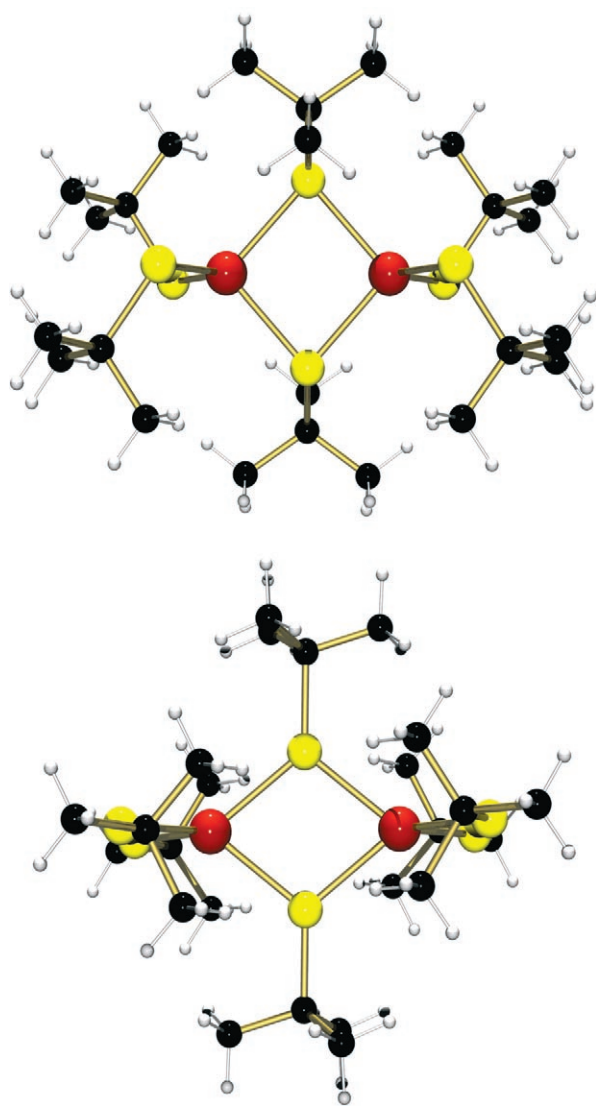
Vergleichbare  $M_2E_2$ -Rauten ( $E = S, Se$ ) sind auch bei den zweikernigen Komplexen der Koordinationszahl 3 anzutreffen. Im Vergleich der Verbindungen  $[Fe_2\{SC_6H_3-2,6-(SiMe_3)_2\}_4]$  und  $[Fe_2(SiPr)_6]^{2-}$ , die jeweils typische Beispiele für drei- und vierfach koordinierte Komplexe sind, war uns allerdings aufgefallen, dass die  $Fe_2S_2$ -Raute von  $[Fe_2\{SC_6H_3-2,6-(SiMe_3)_2\}_4]$  spitze Winkel an den Eisenatomen ausbildet – im klaren Widerspruch zu einer erwarteten Aufweitung, die sich aus dem räumlichen Anspruch trigonal-planarer  $FeS_3$ -Koordinationsumgebungen mit idealtypischen Valenzwinkeln von  $120^\circ$  ergeben sollte.<sup>[1,3b]</sup>

Noch ungewöhnlicher als diese der Erwartung widersprechende Beobachtung erschienen uns allerdings die Strukturmerkmale der Verbindung zu sein, die man erhält, wenn man an beide Eisenatome von  $[Fe_2\{SC_6H_3-2,6-(SiMe_3)_2\}_4]$  jeweils ein Acetonitril-Molekül addiert und so zu dem Komplex  $[Fe_2\{SC_6H_3-2,6-(SiMe_3)_2\}_4(MeCN)_2]$  gelangt.<sup>[1]</sup> Dabei wechselt das Eisen von einer (verzerrt) trigonal-planaren in eine (verzerrt) tetraedrische Ligandenumgebung, was mit einer weiteren Verkleinerung des S-Fe-S-Valenzwinkels der zentralen  $Fe_2S_2$ -Raute von  $84.3(1)$  nach  $79.8(1)^\circ$  einhergeht.

Mindestens ebenso überraschend wie dieser extrem kleine Valenzwinkel ist der Umstand, dass der (gegenüberliegende) exocyclische S-Fe-N-Valenzwinkel aus kompensatorischen Gründen nicht deutlich größer als der idealtypische Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  ist, sondern mit  $100.3(1)^\circ$  sogar signifikant kleiner ausfällt.

Die hier beschriebenen Phänomene legen die Vermutung nahe, dass es bei den klassischen zweikernigen homoleptischen Chalkogenolatkomplexen der Koordinationszahl 4 mindestens eine bisher noch nicht beobachtete weitere Konformation geben sollte, die einem definierten Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht. Auf der Suche nach einer derartigen Konformation, die offensichtlich von den bisher verwendeten Metall/Ligand-Kombinationen verdeckt wurde, haben wir mehrere Reaktionssysteme neu untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf solche Liganden gelegt, die sich durch eine hohe Nucleophilie am Donor-Schwefelatom auszeichnen und die gleichzeitig noch so wenig raumfordernd sind, dass sie bitetraedrische Komplexe stabilisieren können. Unter diesem Aspekt bieten sich *tert*-Butanthiolat-Liganden in besonderer Weise an, mit denen wir bereits mehrere Komplexe mit völlig neuartigen chemischen und strukturellen Merkmalen synthetisieren konnten, beispielsweise die bitetraedrischen Nickel- und Eisen-Thiolat-Komplexe  $[Ni_2(S^tBu)_6]^{2-}$  und  $[Fe_2(S^tBu)_5]^-$ , die im Falle des Nickels erstmals kantenverknüpfte, im Falle des Eisens erstmals flächenverknüpfte  $NiS_4$ - bzw.  $FeS_4$ -Tetraeder enthalten.<sup>[4]</sup> Bei Untersuchungen zur Synthese des Komplexions  $[Fe_2(S^tBu)_6]^{2-}$  sind wir dann auf eine neuartige Konformation gestoßen, die zusammen mit einer Spezies, deren Aufbau dem konventionellen Muster entspricht, ein Paar neuartiger Bindungsdehnungsisomere repräsentiert.

Beide Isomere bilden zusammen mit Tetramethylammonium-Kationen das Komplexsalz  $[Me_4N]_4\{\alpha-[Fe_2(S^tBu)_6]\}[\beta-[Fe_2(S^tBu)_6]]^{5,6}$  (**1a**) ist das konventionell aufgebaute Isomer (Abbildung 1). Sein Schwerpunkt ist zugleich auch ein kristallographisches In-



**Abbildung 1.** Struktur von **1a** (oben) und **1b** (unten) im Kristall (Fe rot, S gelb, C schwarz, H weiß; Radien nicht maßstäblich).

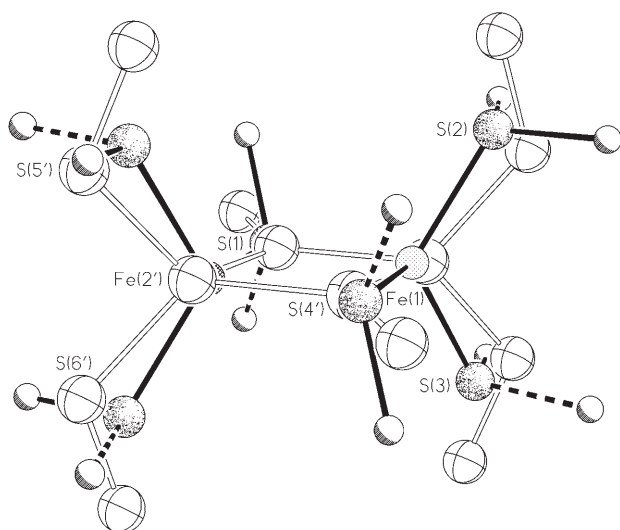
versionszentrum, und in idealisierter Form führen die Symmetrieelemente zur Punktgruppe  $C_{2h}$ , wobei die Eisenatome auf der zweizähligen Achse liegen.

In der zentralen ebenen  $Fe_2S_2$ -Einheit sind die Winkel am Eisen mit  $95.01(2)^\circ$  stumpf und am Schwefel mit  $84.99(2)^\circ$  entsprechend spitz. **1a** ordnet sich damit in die Reihe der Alkanthiolatkomplexe der allgemeinen Formel  $[Fe_2(SR)_6]^{2-}$  nahtlos ein, denn für  $R = Me, Et$  und  $iPr$  betragen die entsprechenden Vergleichswerte für die Winkel am Eisen  $104.1(1), 102.3(1)$  und  $99.2(1)^\circ$  bzw.  $75.9(1), 77.7(1)$  und  $80.8(1)^\circ$  für die Winkel am Schwefel. Damit setzt sich der Trend zur Annäherung dieser Winkel als Folge zunehmender Größe des Substituenten  $R$  linear fort. Das gilt auch für die Korrelation zwischen den endo- und exocyclischen S-Fe-S-Valenzwinkeln, wobei die Kompression des idealtypischen Wertes innerhalb der  $Fe_2S_2$ -Raute von einer entsprechenden Aufweitung des Winkels im exocyclischen Fragment begleitet ist. Die  $\alpha$ -C-Atome der *tert*-Butylreste liegen abwechselnd oberhalb und unterhalb der  $Fe_2S_2$ -Ebene, sodass **1a** als  $\alpha$ -anti-

Isomer zu bezeichnen ist. Mit Blick auf die Abweichung der  $\alpha$ -C-Atome von der Referenzebene zeigt sich allerdings keine Abhängigkeit dieses Wertes von der Größe des Substituenten am Schwefel. Sie beträgt 1.68 Å für R = Me, 1.72 Å für R = Et, 1.65 Å für R = *i*Pr und 1.50 Å für R = *t*Bu.

Wie im Isomer **1a** finden wir auch in der Struktur von  $\beta$ -[Fe<sub>2</sub>(S*t*Bu)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (**1b**) ein kristallographisches Inversionszentrum (Abbildung 1). Die Punktgruppe für das idealisierte Molekülion ist ebenfalls C<sub>2h</sub>, aber die zweizählige Achse verläuft hier durch das Inversionszentrum senkrecht zur Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ebene. Betrachtet man nur das Eisen-Schwefel-Gerüst mit den  $\alpha$ -C-Atomen der Thiolatreste, erkennt man die Symmetrieelemente der Punktgruppe D<sub>2h</sub>, wobei die prinzipielle Achse nun mit dem Eisen-Eisen-Vektor zusammenfällt.

Auf den ersten Blick könnte man das Isomer **1b** als Übergangszustand ansehen, der durchlaufen wird, wenn man das *anti*-Isomer **1a** in eine Form überführt, die einer Spiegelung an der von den Eisenatomen und den terminalen Schwefelatomen aufgespannten Ebene entspricht. Eine Überlagerung des entsprechenden Anfangs- und Endzustandes mit der Struktur von **1b** ist in Abbildung 2 dargestellt.



**Abbildung 2.** Überlagerung von **1a** und seinem Spiegelbild (Kugel-Stab-Modell; schwarze Stäbe; unterbrochen:  $\alpha$ -C-Atome nach Spiegelung) mit **1b** (große Kugeln) ohne Methylgruppen.

Die fundamentalen Unterschiede zwischen **1a** und **1b** treten besonders eindrucksvoll beim Vergleich der exo- und endocyclischen S-Fe-S-Valenzwinkel zu Tage. Die zentrale Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Raute im Isomer **1b** weist jetzt den extrem kleinen Winkel von 76.43(2)° am Eisen auf, der um ca. 33° gegenüber dem idealtypischen Tetraederwinkel und um 18.58° gegenüber dem entsprechenden Wert von Isomer **1a** verkleinert ist. Damit finden wir bezüglich der Winkel innerhalb der Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Rauten der Isomeren **1a** und **1b** invertierte Verhältnisse vor: Ausgehend von einer quadratischen Einheit kommen wir durch eine Streckung der Diagonalen, auf der die S-Atome liegen, zur Situation im Isomer **1a**, während eine entsprechende Stauchung zur Situation im Isomer **1b** führt. Wegen dieser Stauchung kommen sich die Schwefelatome bis auf

eine Entfernung von 2.914(1) Å nahe, wobei der Fe-S-Fe-Valenzwinkel auf den Wert von 103.57(2)° anwächst. Der Abstand zwischen den Eisenatomen stellt sich dabei auf den Wert von 3.701(1) Å ein und nähert sich damit dem Bereich, der sonst für eckenverknüpfte FeS<sub>4</sub>-Tetraeder typisch ist (3.89(2) Å in [Fe<sub>4</sub>(SEt)<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>).<sup>[3c]</sup>

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der im Vergleich zu **1a** invertierten Geometrie der Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Raute von **1b** kommt in der planaren Geometrie der CSFe<sub>2</sub>-Fragmente zum Ausdruck, die auf sp<sup>2</sup>-hybridisierte S-Atome zurückzuführen ist. Aus diesem Zustand heraus können die verbrückenden *tert*-Butanthiolat-Liganden nun in ausgeprägtere  $\pi$ -Donor-Wechselwirkungen mit den Eisenatomen eintreten, die zusammen mit den etwas kleineren Kovalenzradien der Donor-Atome zu signifikanten Verkürzungen der Fe-S-Bindungen innerhalb der zentralen Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Raute führen. Im direkten Vergleich zwischen den Isomeren **1a** und **1b** beträgt diese Verkürzung 0.049 Å, und wir sehen in ihr den wesentlichen Grund für die relative Stabilität des Isomers **1b**.

Vergleichbar ausgeprägte  $\pi$ -Donor-Wechselwirkungen treten auch zwischen den terminal gebundenen Schwefelatomen und dem Eisen auf, wobei die Verkürzungen der Fe-S-Bindungen hier mit 0.023 Å etwas geringer ausfallen. Die Anordnung der *tert*-Butyl-Reste in der Peripherie von **1b** ist auch hier mit der Erwartung an sp<sup>2</sup>-hybridisierte Schwefelatome kompatibel, denn die jeweiligen  $\alpha$ -C-Atome liegen mit ihren Schwefelatomen und dem Eisen in einer gemeinsamen Ebene. Es handelt sich bei **1b** also um das  $\beta$ -in-plane-Isomer.

Charakteristisch für **1b** und besonders bemerkenswert ist der ungewöhnlich kleine exocyclische S-Fe-S-Valenzwinkel, der mit einem Wert von 91.35(2)° an den Winkel innerhalb der Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Raute erinnert und der um nicht weniger als 26.39° kleiner ist als der entsprechende Winkel im Isomer **1a**. Wir halten **1a** und **1b** für Bindungsdehnungsisomere, weil beide Komplexionen den gleichen Spinzustand haben und sich in den Fe-S-Bindungslängen und im Fe...Fe-Abstand so deutlich voneinander unterscheiden, dass es sich nicht um packungsbedingte Verzerrungsvarianten handeln kann.<sup>[7]</sup> Ihre Strukturen sind in Abbildung 1 gegenübergestellt, Tabelle 1 gibt einige ausgewählte Abstände und Bindungswinkel wieder.<sup>[18]</sup>

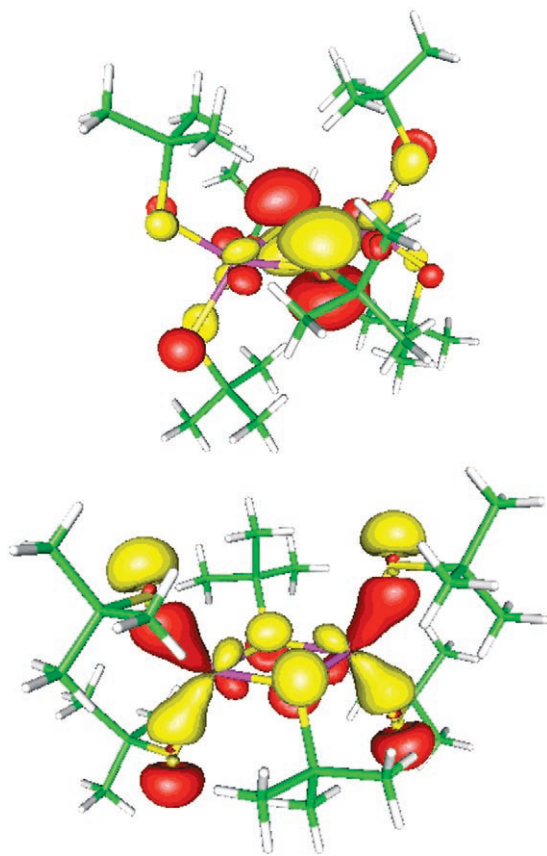
Geometrieoptimierungen auf Basis von DFT-Rechnungen<sup>[8]</sup> zeigen, dass beide Isomere einem Energieminimum der Potentialhyperfläche entsprechen, wobei das  $\alpha$ -Isomer um ca. 7 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler zu sein scheint. Dieser Zahlenwert entspricht allerdings auch ungefähr der Genauigkeit der durch-

**Tabelle 1:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Angaben ohne Standardfehler sind Mittelwerte).

	<b>1a</b>	<b>1b</b>
Fe-Fe	3.248(1)	3.701(1)
$\mu$ S- $\mu$ S	3.555(1)	2.914(1)
Fe- $\mu$ S	2.404	2.355
Fe-S <sub>t</sub>	2.325	2.302
$\mu$ S-Fe- $\mu$ S	95.01(3)	76.43(3)
S <sub>t</sub> -Fe-S <sub>t</sub>	117.74(3)	91.35(3)
$\mu$ S-Fe-S <sub>t</sub>	110.45	123.30
Fe- $\mu$ S-Fe	84.99(2)	103.57(2)
X- $\mu$ S-Y	105.37	119.86

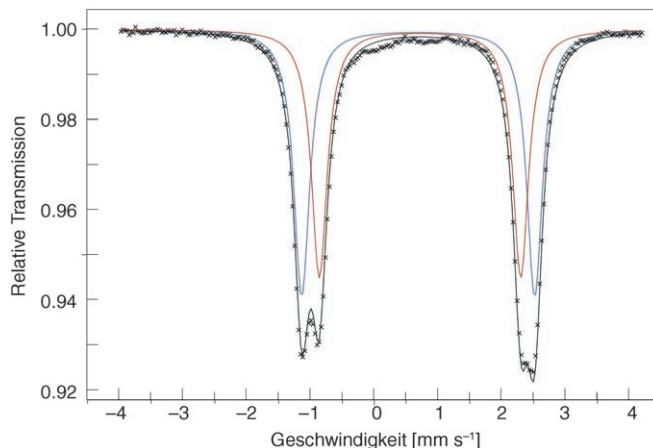
geführten Rechnungen. Für beide Isomere ergeben sich danach Geometrien mit ebenen  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Gerüsten, die sich nur unwesentlich von den experimentell bestimmten Strukturen unterscheiden. Die Fe-Fe-Abstände konnten z. B. gut reproduziert werden (3.18 Å für das Isomer **1a** und 3.69 Å für das Isomer **1b**). An den oben diskutierten stabilisierenden  $\pi$ -Donor-Wechselwirkungen innerhalb des  $\{\text{Fe}_2\text{S}_6\}$ -Gerüsts von **1b** sind nach den Ergebnissen der DFT-Rechnungen im Wesentlichen neben den  $3p_y$ -Orbitalen der Brücken-Schwefelatome und den  $3p_x$ -Orbitalen der terminalen Schwefelatome die  $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale des Eisens beteiligt. Als Energiebarriere zwischen den beiden Isomeren lässt sich – vom stabileren Isomer aus – durch Mittelung der Strukturen ein Wert von 32 kcal mol<sup>-1</sup> abschätzen, der ein weiteres sicheres Kriterium dafür ist, dass es sich hier tatsächlich um zwei Isomere handelt. Die Grenze zwischen Isomeren und Konformeren wird in der Literatur bei einer Energiebarriere von typischerweise 30 kcal mol<sup>-1</sup> für die Umwandlung von einer Geometrie in die andere gesehen.<sup>[7a]</sup>

Die räumliche Anordnung dieser Orbitale im Isomer **1b** geht aus Abbildung 3 hervor. Die entsprechende Bindungsanalyse für das Isomer **1a** ergibt, dass wegen der ungünstigen räumlichen Anordnung der  $3p_y$ -Orbitale des Schwefels keine vergleichbaren  $\pi$ -Wechselwirkungen innerhalb der  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Raute zustande kommen, und für die terminalen Schwefelatome resultieren aus dieser Orbitalanordnung heraus bindende  $\sigma$ -Wechselwirkungen.



**Abbildung 3.** Wechselwirkung der  $3p_x(\mu\text{-S})$ ,  $3p_y\text{-S}$  und  $3d_{x^2-y^2}\text{-Fe}$ -Orbitale in **1b** (oben) und **1a** (unten).

Das Nullfeld-Mößbauer-Spektrum der kristallinen Verbindung  $[\text{Me}_4\text{N}]_4\{\alpha\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]\}\{\beta\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]\}$  bei  $T = 80$  K (Abbildung 4) besteht aus den beiden Quadrupol-Dubletts der Isomeren  $\alpha\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]^{2-}$  und  $\beta\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]^{2-}$ , die sich



**Abbildung 4.** Nullfeld-Mößbauer-Spektrum von  $[\text{Me}_4\text{N}]_4\{\alpha\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]\}\{\beta\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]\}$  bei 80 K.

deutlich voneinander unterscheiden. Die Quadrupolaufspaltung ist für **1b** wegen der starken Verzerrung des Koordinationstetraeders mit 3.65 mm s<sup>-1</sup> besonders groß. Für das weniger stark verzerrte Isomer **1a** beträgt sie dagegen 3.16 mm s<sup>-1</sup>. Dieser Wert ist sehr gut mit dem entsprechenden Parameter des (ebenfalls konventionell aufgebauten) Komplexions  $[\text{Fe}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$  vergleichbar, der bei 3.25 ( $T = 4.2$  K) bzw. 2.97 mm s<sup>-1</sup> ( $T = 100$  K) liegt.<sup>[9]</sup> Die zugehörigen Isomerieverschiebungen lassen auch Einflüsse der Fe-S-Bindungslängen erkennen. Mit 0.73 mm s<sup>-1</sup> ist der entsprechende Wert für **1a** deutlich größer als der für **1b** (0.70 mm s<sup>-1</sup>). Interessanterweise wurde für das Komplexion  $[\text{Fe}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$  ein  $\delta$ -Wert von 0.70 ( $T = 4.2$  K) bzw. 0.67 mm s<sup>-1</sup> ( $T = 100$  K) gefunden. Die mit DFT berechneten Mößbauer-Daten geben die experimentellen Trends korrekt wieder: Die kleinere Quadrupolaufspaltung und die größere Isomerieverschiebung wurden für das Isomer **1a** ermittelt (3.23 und 0.63 mm s<sup>-1</sup> im Vergleich zu 3.33 und 0.61 mm s<sup>-1</sup> für das Isomer **1b**).

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die klassische Koordinationschemie noch für manche Überraschung gut ist. Der Nachweis der Existenz zweikerniger bitetraedrischer Metall-Thiolat-Komplexe in unterschiedlichen stabilen bzw. metastabilen Konformationen als Bindungsdehnungsisomere wirft die Frage auf, ob es sich hier nicht um den Spezialfall eines intrinsischen Phänomens mehrkerniger Komplexe handeln könnte, die aus verknüpften tetraedrischen Grundelementen bestehen. Wir können an dieser Stelle natürlich noch keine schlüssige Antwort auf diese Frage geben. Wichtige weitere Hinweise auf ein derartiges Phänomen konnten wir allerdings aus weiteren DFT-Rechnungen erhalten, die auch für das Komplexion  $[\text{Fe}_2(\text{SMe})_6]^{2-}$  die Existenz zweier unterschiedlicher Bindungsdehnungsisomere wahrscheinlich machen. Wenn wir die Alkylgruppe des Liganden durch Wasserstoff ersetzen, finden wir für das Isomer mit  $\text{sp}^2\text{-hy-}$

bridisierten Schwefelatomen jedoch kein Minimum mehr auf der Potentialhyperfläche. Dieses Ergebnis unterstreicht, dass es auch in Zukunft von erheblicher Bedeutung sein wird, über den Substituenten des Schwefels in Reaktionen mit Thiolatliganden Einfluss auf die Eigenschaften der gebildeten Produkte zu nehmen.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entgast und absolutiert. Synthese von  $[\text{Me}_4\text{N}]_4\{\alpha\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}t\text{Bu})_6]\}\{\beta\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}t\text{Bu})_6]\}$ : Eine Lösung von 400 mg (3.5 mmol)  $\text{NaS}t\text{Bu}$  in 1.5 mL Methanol wird tropfenweise mit einer Lösung von 130 mg (1.0 mmol)  $\text{FeCl}_2$  in 2 mL Dimethylformamid versetzt und 10 min gerührt. Nach Zugabe von 170 mg  $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$  (1.5 mmol) wird das Reaktionsgemisch weitere 10 min gerührt und zur Abtrennung geringer Mengen an fester Phase filtriert. Das Filtrat wird auf zwei Reagenzgläser verteilt, mit dem vierfachen Volumen an Diethylether überschichtet und bei ca.  $-26^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach ca. einer Woche haben sich bernsteinfarbene Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Me}_4\text{N}]_4\{\alpha\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}t\text{Bu})_6]\}\{\beta\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}t\text{Bu})_6]\}$  gebildet. Ausbeute 0.18 g (45 % bezogen auf Eisen).

DFT-Rechnungen: Die Isomere **1a** und **1b** aus Abbildung 1 wurden unter Verwendung ihrer Kristallstrukturen und unter vollständiger Geometrieoptimierung untersucht. Hierzu wurde das BP-Dichtefunktional<sup>[10]</sup> in Kombination mit der TZVP-Basis für Eisen und Schwefel und der SV(P)-Basis für alle anderen Elemente verwendet.<sup>[11]</sup> Weiterhin kam die skalar-relativistische reguläre Näherung nullter Ordnung (ZORA) zum Einsatz.<sup>[12]</sup> Zur Beschreibung der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den beiden Metallzentren wurde die Broken-Symmetry-DFT-Methode verwendet.<sup>[13]</sup> Mößbauer-Parameter wurden unter Einsatz der gleichen Methoden und Parameter berechnet, wie sie in einer kürzlich erschienenen Studie zu einkernigen Eisenkomplexen kalibriert wurden.<sup>[14]</sup> Zum Einsatz kamen das B3LYP-Funktional<sup>[15]</sup> und die CP(PPP)-Basis für Eisen.<sup>[16]</sup> Alle Rechnungen wurden mit dem Programm ORCA durchgeführt.<sup>[17]</sup>

Eingegangen am 21. März 2006,  
veränderte Fassung am 13. Juli 2006  
Online veröffentlicht am 10. November 2006

**Stichwörter:** Bindungsdehnungsisomerie · Eisen-Komplexe · Koordinationschemie · S-Liganden · Strukturaufklärung

- [1] R. Hauptmann, R. Kließ, J. Schneider, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1927–1936.
- [2] a) P. P. Power, S. C. Shoner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 308–309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 330–332; b) K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 594–598; c) R. Hauptmann, R. Kließ, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 377–379; d) P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, R. E. Kelly, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1776; e) M. Bochmann, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2317–2323; f) W. Wojnowski, B. Becker, L. Walz, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Polyhedron* **1992**, 11, 607–612; g) H. Grützmacher, M. Steiner, H. Pritzkow, L. Zsolnai, G. Huttner, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2199; h) M. Bochmann, G. Bwembya, R. Grinter, J. Lu, K. J. Webb, D. J. Williamson, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 532–537; i) M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 703–704; *Angew. Chem. Int.*

- Ed. Engl.* **1990**, 29, 638–639; j) K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3499–3504.
- [3] a) C. Chen, R. Hauptmann, J. Lackmann, G. Henkel, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 137–138; b) R. Hauptmann, J. Lackmann, C. Chen, G. Henkel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, 55, 1084–1087; c) K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 418–427; d) G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 317–318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 319–320.
- [4] a) G. Henkel, C. Chen, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1064–1065; b) A. Müller, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1464–1468.
- [5] Röntgenstrukturanalyse. **1**:  $\text{C}_{32}\text{H}_{78}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{S}_6$ ,  $M_r = 795.0$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 11.3621(8)$ ,  $b = 11.4852(8)$ ,  $c = 17.205(1)$  Å,  $\alpha = 84.621(2)$ ,  $\beta = 85.889(2)$ ,  $\gamma = 85.366(2)^\circ$ ,  $V = 2223.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.188$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 864$ ; 25 439 Reflexe mit  $1.2 < \theta < 27.9^\circ$ ,  $T = 120$  K, Bruker-AXS-SMART-APEX-CCD-Diffraktometer.<sup>[6]</sup>  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\mu = 0.96$  mm<sup>-1</sup>), Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS<sup>[6]</sup>). Strukturlösung mit Direkten und konventionellen Fourier-Methoden,<sup>[6]</sup> Verfeinerung<sup>[6]</sup> basierend auf  $F^2$ ; mit 10 558 unabhängigen Intensitäten ( $R_{\text{int}} = 0.055$ ), 405 Parameter,  $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.043$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.104$ . Min./max. Restelektronendichte  $-0.51/0.67$  e Å<sup>-3</sup>. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die aus Differenzfouriersynthesen lokalisierten Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen mit dem Reitermodell und isotropen Auslenkungsparametern  $U_{\text{iso}}(H) = 1.5 U_{\text{eq}}(C)$  verfeinert. CCDC-602095 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [6] Bruker SMART (Ver. 5.62), SAINT (Ver. 6.02), SADABS, SHELXTL (Ver. 6.10). Bruker AXS Inc., Madison.
- [7] a) Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4506–4516; b) W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 779–786; c) W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1661; d) G. Parkin, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 887–911; e) G. Parkin, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1462; f) M.-M. Rohmer, M. Benard, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 340–354.
- [8] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [9] a) F. M. MacDonnell, K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. H. Holm, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1815–1822; b) Y. Sanakis, S. J. Yoo, F. Osterloh, R. H. Holm, E. Münck, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 7081–7085.
- [10] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [11] a) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835; b) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [12] a) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597–4610; b) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783–9792; c) E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 57, 281–293.
- [13] a) L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737–5743; b) L. Noodleman, E. R. Davidson, *Chem. Phys.* **1986**, 109, 131–143.
- [14] S. Sinnecker, L. D. Slep, E. Bill, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2245–2254.
- [15] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; b) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [16] F. Neese, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 181–192.
- [17] F. Neese, ORCA – An ab initio, Density Functional and Semiempirical Program Package, Version 2.4, 2004, Mülheim an der Ruhr, Max-Planck-Institut für Bioorganische Chemie.

[18] Die beiden in der Verbindung  $[\text{Me}_4\text{N}]_4\{\alpha\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]\}\{\beta\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]\}$  nebeneinander vorliegenden Isomere **1a** und **1b** können auch getrennt voneinander erhalten werden.  $[\text{Me}_4\text{N}]_2\{\beta\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]\}^{[19]}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $a = 11.226(1)$ ,  $b = 10.943(1)$ ,  $c = 18.473(2)$  Å,  $\beta = 94.95^\circ$ ,  $T = 120$  K), wenn bei Raumtemperatur gearbeitet und  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$  vor der Thiolatlösung zugesetzt wird, während man  $[\text{Me}_4\text{N}]_2\{\alpha\text{-}[\text{Fe}_2(\text{StBu})_6]\}^{[19]}$  in Form trikliner Kristalle (Raum-

gruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.966(1)$ ,  $b = 11.402(1)$ ,  $c = 11.586(1)$  Å,  $\alpha = 117.35(1)$ ,  $\beta = 114.24(1)$ ,  $\gamma = 94.43(1)^\circ$ ,  $T = 120$  K) erhält, wenn  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$  anstelle von  $\text{FeCl}_2$  eingesetzt wird. Die Molekülstrukturen von **1a** und **1b** in diesen Kristallen und in dem hier beschriebenen geordneten Mischkristall sind praktisch identisch.

[19] G. Henkel, B. Hammann, unveröffentlichte Ergebnisse.