

Zur Kenntnis der „Säure“ des Roten Roussinschen Salzes, $(\text{ON})_2\text{Fe}(\text{SH})_2\text{Fe}(\text{NO})_2$, und ihrer Derivate

Wolfgang Beck*, Reinhard Grenz, Franz Götzfried und Elmar Vilsmaier*

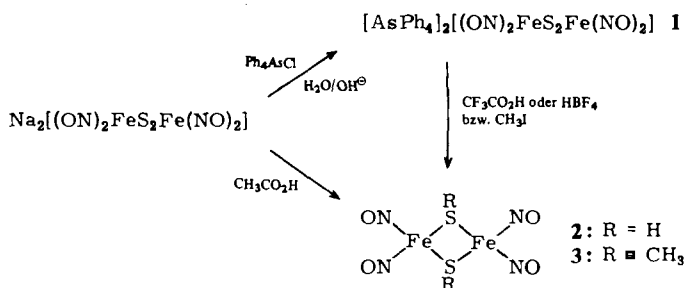
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. April 1981

The „Acid“ of Red Roussin's Salt and its Derivatives

Di- μ -mercapto-tetranitrosyldiiron, $(\text{ON})_2\text{Fe}(\text{SH})_2\text{Fe}(\text{NO})_2$ (**2**), is formed by acidification of an aqueous solution of Roussin's Red Salt, $\text{Na}_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]$, or by reaction of $[\text{AsPh}_4]_2[(\text{ON})_2\text{FeS}_2\text{Fe}(\text{NO})_2]$ (**1**) with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ or HBF_4 , respectively, and was characterized by analysis and by its infrared and mass spectra. **1** reacts with methyl iodide to give the methylthio-bridged complex $(\text{ON})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)_2\text{Fe}(\text{NO})_2$ (**3**). From **1** and HCl $[\text{AsPh}_4][\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ (**5**) has been obtained in a nonaqueous solution.

Das Rote Roussinsche Salz, $\text{Na}_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]$, wurde bereits 1858 beschrieben¹⁾ und gehört somit zu den ersten bekannten Komplexen überhaupt. Während das chemische Verhalten der entsprechenden zweikernigen Carbonylverbindungen, des isoelektronischen $[(\text{OC})_3\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Fe}(\text{CO})_3]^{2-}$ -Ions sowie der Neutralverbindungen $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ und $\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{CO})_6$, in der letzten Zeit eingehend untersucht wurde^{2,3)}, ist über die Chemie der entsprechenden Nitrosylverbindungen noch wenig bekannt. Das Natriumsalz $\text{Na}_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]$ ist in wäßriger Lösung nur im stark alkalischen stabil. Aus einer solchen Lösung läßt sich mit Ph_4AsCl das im festen Zustand stabile, ockergelbe Salz $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]$ (**1**) fällen, das analytisch und IR-spektroskopisch charakterisiert wurde. **1** löst sich wenig in THF (gelbe Lösung); in CH_2Cl_2 und Aceton tritt rasch Zersetzung unter H_2S -Entwicklung ein; in CH_2Cl_2 bildet sich $[\text{AsPh}_4][\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]$. Überraschenderweise unterscheiden sich die beiden NO-Banden von **1** in ihrer Lage stark von denen des Natriumsalzes⁴⁾ (Tab.).



Durch Umsetzung von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]$ (**1**) mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder HBF_4 in Pentan wird die „Säure“ $[\text{Fe}_2(\text{SH})_2(\text{NO})_4]$ (**2**) erhalten⁵⁾, die auch direkt durch Ansäuern einer wäßrigen alkali-

* Jetzige Adresse: Universität Kaiserslautern, Pfaffenbergstr., 6750 Kaiserslautern.

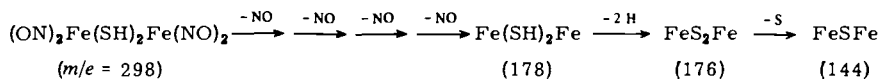
schen Lösung von $\text{Na}_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]$ mit Essigsäure entsteht. Die Bildung der Säure des Roten Roussinschen Salzes wurde qualitativ bereits von Pawel⁶⁾ beschrieben.

Tab. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der dargestellten Komplexe

	νNO	Sonstige
1	1617, 1658 ^{a)}	
2	1742, 1780 ^{a)} 1766, 1796 ^{d)}	2546 (νSH), 800 (δSH) ^{a)} 350 (νFeS) ^{e)}
3	1725, 1755 ^{a)} 1755, 1778 ^{c)}	2925, 2960 (νCH), 1419 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1307 ($\delta_s\text{CH}_3$), 355 (νFeS) ^{a)}
5	1708, 1778 ^{b)}	

a) In KBr. – b) In CH_2Cl_2 . – c) In Cyclohexan. – d) In Pentan. – e) In Nujol,

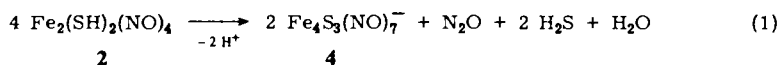
Im Massenspektrum von **2** werden der Molekülpeak sowie alle Fragmente gefunden, die sich durch sukzessive Abspaltung der NO-Gruppen bilden können. Wie beim methylthioverbrückten Komplex **3**⁷⁾ treten auch die NO-freien Fragmente $\text{Fe}(\text{SH})_2\text{Fe}$ und FeS_2Fe auf.



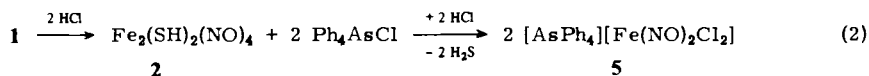
Die SH-verbrückte Verbindung **2** zeigt im IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{SH})$ -Bande; **3**, das auch aus **1** mit Methyljodid entsteht, weist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Methylsignal ($\delta_{\text{SCH}_3} = 2.83$ in CDCl_3) auf. In beiden Fällen liegt somit von den möglichen *syn*- und *anti*-Isomeren (*syn*- und *anti*-Stellung der SR-Gruppen) nur eines vor. Bei der entsprechenden Carbonyl-Verbindung $\text{Fe}_2(\text{SH})_2(\text{CO})_6$ treten dagegen 3 Isomere auf^{2c)}. In dem Anion $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ und in den Neutralverbindungen $[\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{NO})_4]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) (**2**, **3**) mit tetraedrischer Umgebung der Eisenatome ist eine Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Fe-Atomen anzunehmen.

Komplexe mit endständigen und Brücken-SH-Liganden wurden in letzter Zeit von verschiedenen Metallen beschrieben⁸⁾.

Die Ausbeute an **2** ist nur gering (10–20%). Hauptprodukt ist stets das stabilere Salz $[\text{AsPh}_4][\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]$ (**4**)⁹⁾. Die Bildung von **4** ist gemäß Gl. (1) verständlich.



Beim Versuch, **2** auch durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine Suspension von **1** in Pentan zu erhalten, entstand $[\text{AsPh}_4][\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ (**5**), das bereits früher auf anderem Wege dargestellt wurde¹⁰⁾. **5** entsteht vermutlich gemäß Gl. (2).



Seyferth und Mitarbb. konnten vor kurzem mehrkernige Komplexe durch Koordination von verschiedenen Metallfragmenten an die verbrückenden Schwefel- oder Selenatome in den Neutralverbindungen $\text{Fe}_2\text{E}_2(\text{CO})_6$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) erhalten. $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ und $\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{CO})_6$ reagieren dabei wie organische Disulfide bzw. -selenide unter Spaltung der E–E-Bindung^{2,11)}.

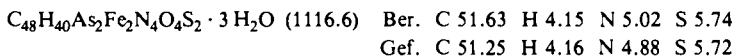
Unsere Versuche, durch Umsetzung von **1** mit *cis*-Cl₂Pt(*n*-Bu₃P)₂, *cis*-Cl₂Pt(PPh₃)₂, Cl₂Co[P-(C₆H₁₁)₃]₂ und (OC)₄Mo(Norbornadien) dreikernige Metallkomplexe aufzubauen, verliefen ohne Erfolg. Ursache hierfür ist wohl der zu große S-S-Abstand¹²⁾ im [Fe₂S₂(NO)₄]²⁻-Ion, der im „Ethyliester“ des Roten Roussinschen Salzes Fe₂(SEt)₂(NO)₄ 3.63 Å beträgt¹³⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet. F. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Experimenteller Teil

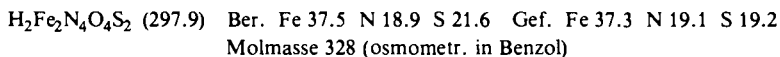
IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 297 und 325. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360. – Massenspektren: Varian CH 7. – Die Schmelzpunkte wurden im abgeschmolzenen Rohr bestimmt: Schmelzpunktapparat Mel-Temp (Fa. Laboratory Devices). – Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren, soweit notwendig, getrocknet und N₂-gesättigt. NH₄[Fe₄S₃(NO)₇] wurde nach Literaturvorschriften erhalten¹⁴⁾.

Tetraphenylarsonium-tetranitrosyl-di-μ-thio-diferrat (**1**): 0.57 g (1.0 mmol) NH₄[Fe₄S₃(NO)₇] werden mit 2 ml 10proz. Natronlauge übergossen und ca. 1 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Dabei entweicht Ammoniak, und die Reaktionsmischung verfärbt sich von Schwarzbraun nach Braunrot. Zugleich fällt ein brauner Niederschlag von Eisenhydroxid aus. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemp. abgekühlt und filtriert. Der Filterrückstand wird mit ca. 5 ml 10proz. Natronlauge und etwas Wasser gewaschen, bis das Filtrat hellbraun abläuft. Nach Zugabe einer Lösung von 1.33 g (3.0 mmol) Ph₄AsCl · H₂O in 5 ml Wasser fällt ein ockergelber Niederschlag aus. Nach Rühren über Nacht wird abzentrifugiert und der Festkörper 6mal mit Wasser gewaschen, um überschüssige Natronlauge zu entfernen. Schließlich wird das ockergelbe Produkt bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.10 g (99%). Schmp. 215–217°C.



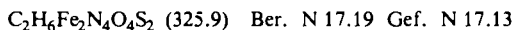
Di-μ-mercapto-tetranitrosyldieisen (**2**)

a) 3.0 g (5.3 mmol) NH₄[Fe₄S₃(NO)₇] werden mit 10 ml 10proz. Natronlauge übergossen und auf dem Wasserbad auf 80°C erwärmt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Das abgeschiedene Eisenhydroxid wird durch einen Glasfilter abgesaugt. Die rote Lösung von Na₂[Fe₂S₂(NO)₄] wird im N₂-Strom unter Eiskühlung mit verd. Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt (starke H₂S-Entwicklung). Der Niederschlag wird abfiltriert und i. Hochvak. 1 d getrocknet. Anschließend wird der Niederschlag unter N₂ und einem leichten Vakuum mit absol. Pentan extrahiert. Die Lösung wird bis auf einen kleinen Rest des Lösungsmittels eingeeengt und im Kühlschrank stengelassen. Ausb. 0.4 g (10%). Schwarzrote licht- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, löslich in Petroether, Benzol.

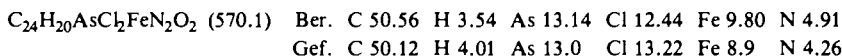


b) 0.45 g (0.4 mmol) **1** werden in 20 ml Pentan suspendiert. Nach Abkühlung auf –40°C werden 0.08 ml (1.0 mmol) Trifluoressigsäure zugegeben. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemp. gebracht. Die Lösung färbt sich dunkelrotbraun, ein dunkelbrauner Rückstand bleibt ungelöst zurück. Nach ca. 1/2 h wird abzentrifugiert, die rotbraune Lösung eingedampft und der schwarzbraune Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 24 mg (20%). Zers.-P. > 100°C. – MS (70 eV): *m/e* = 298 (M⁺, 100%), 268 (82), 238 (52), 208 (76), 178 (73), 176 (89), 144 (91).

Bis-(μ-methylthio)-tetranitrosyldi Eisen (3): 0.45 g (0.4 mmol) **1** werden in 20 ml Pentan suspendiert. Nach Abkühlung auf -40°C werden 0.1 ml (1.6 mmol) Methyljodid zugegeben. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemp. gebracht. Die Lösung färbt sich rotbraun, zugleich fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Nach 1 h wird abzentrifugiert, die dunkelrote Lösung eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Die rotbraunen feinen Nadeln werden i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 38 mg (29%). Schmp. $88-89^{\circ}\text{C}$.



Tetraphenylarsonium-dichlorodinitrosylferrat (5): Die Suspension von 0.45 g (0.4 mmol) **1** in 25 ml Pentan wird auf -78°C abgekühlt und unter Rühren 3 h langsam ein Strom von Chlorwasserstoff hindurchgeleitet. Die anfangs farblose, überstehende Lösung färbt sich im Zuge der Reaktion zunächst rotbraun, später wird sie erneut farblos, und es setzt sich ein schokoladenbrauner Niederschlag ab. Dieser wird abfiltriert und aus THF/Pentan umkristallisiert. Die tiefrotbraunen Nadeln werden mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.29 g (65%). Schmp. $144-146^{\circ}\text{C}$.



Umsetzung von [AsPh₄]₂[Fe₂S₂(NO)₄] (1) mit Methylenchlorid: 0.1 g (0.1 mmol) **1** werden in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die anfangs gelbbraune Lösung färbt sich langsam unter Gasentwicklung rotbraun. Nach Übersichten mit Pentan und Stehenlassen über Nacht fallen schwarzbraune Kristalle aus. – Das IR-Spektrum der Substanz stimmt überein mit dem von [AsPh₄][Fe₄S₃(NO)₇] (**4**).

[AsPh₄][Fe₄S₃(NO)₇] (4): 0.23 g (0.4 mmol) Schwarzes Roussinsches Salz werden in 20 ml Wasser gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 0.17 g (0.4 mmol) Ph₄AsCl · H₂O zugegeben. Daraufhin fällt ein olivgrüner Niederschlag aus. Nach Stehenlassen über Nacht wird abzentrifugiert, zweimal mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

- ¹⁾ Z. Roussin, Ann. Chim. Phys. **52**, 285 (1858); Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band Fe(59)B, Verlag Chemie, Berlin 1932.
- ²⁾ ^{2a)} W. Hieber und J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem. **296**, 91 (1958). – ^{2b)} D. Seyferth, R. S. Henderson und M. K. Gallagher, J. Organomet. Chem. **193**, C 75 (1980). – ^{2c)} D. Seyferth, R. S. Henderson und Li-Cheng Song, J. Organomet. Chem. **192**, C 1 (1980). – ^{2d)} D. Seyferth und R. S. Henderson, J. Am. Chem. Soc. **101**, 508 (1979). – ^{2e)} D. Seyferth und R. S. Henderson, J. Organomet. Chem. **204**, 333 (1981).
- ³⁾ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisen-Organische Verbindungen, Teil C 1, Springer-Verlag, Berlin 1979.
- ⁴⁾ A. Jahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **301**, 301 (1959).
- ⁵⁾ Beim Ansäuern einer Lösung von Na₂[Fe₂S₂(NO)₄] entsteht stets Fe₂(SH)₂(NO)₄ und nicht das H-freie Fe₂S₂(NO)₄, wie früher vermutet wurde (W. Beck, in W. Hieber und H. Beutner, Z. Anorg. Allg. Chem. **317**, 63 (1962)).
- ⁶⁾ O. Pawel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1407, 1949 (1879); **15**, 2600 (1882).
- ⁷⁾ B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. A **1967**, 338.
- ⁸⁾ Vgl. z. B. H. Köpf und M. Schmidt, Angew. Chem. **77**, 965 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 953 (1965); H. Behrens, E. Lindner und S. Birkle, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 131 (1969); B. Kreutzer, P. Kreutzer und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 461 (1972); W. Beck, W. Danzer und R. Höfer, Angew. Chem. **85**, 87 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 77 (1973); R. G. Gingerich und R. J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5604 (1979); H. Hausmann, M. Höfler, Th. Kruck und H. Zimmermann, Chem. Ber. **114**, 975 (1981).
- ⁹⁾ C. Ting-Wah Chu und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **16**, 3245 (1977).
- ¹⁰⁾ N. G. Connelly und C. Gardner, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1525.
- ¹¹⁾ D. A. Lesch und T. B. Rauchfuss, J. Organomet. Chem. **199**, C 6 (1980).
- ¹²⁾ D. Seyferth, Vortrag an der TU München, 17. 11. 1980.
- ¹³⁾ J. T. Thomas, J. H. Roberts und E. G. Cox, Acta Crystallogr. **11**, 599 (1958).
- ¹⁴⁾ G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, S. 1526, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

[155/81]