

Komplexchemischer Aufbau cyclischer 1,2-Dithiolato-Liganden mit dem *nido*-Cluster $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$. – Molekülstruktur und partielle *S*-Oxidation von Hexacarbonyl(μ_2 -*cis*-1,2-cyclohexandithiolato-*S,S*)dieisen

Anja Kramer, Regine Lingnau, Ingo-Peter Lorenz* und Hermann August Mayer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 12. März 1990

Key Words: Disulfido clusters / [2+2] Cycloadditions / 1,2-Dithiolato ligands, cyclic / Iron complexes

Complex-Chemical Synthesis of Cyclic 1,2-Dithiolato Ligands with the *nido* Cluster $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$. – Molecular Structure and Partial *S*-Oxidation of Hexacarbonyl(μ_2 -*cis*-1,2-cyclohexanedithiolato-*S,S*)diron

The cyclic alkenes, dienes, and trienes C_6H_{10} , C_8C_{14} , C_5H_6 , C_8C_{12} , and C_7H_8 are inserted into the S–S bond of the *nido* cluster $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$ (**1**) by photochemically induced [2+2] cycloaddition reactions to give the complexes **2–6**; thus, saturated and unsaturated cyclic 1,2-dithiolato ligands can be selectively built onto the complex in a μ_2 -bridging fashion. According to an X-ray structure analysis, the μ_2 -1,2-cyclo-

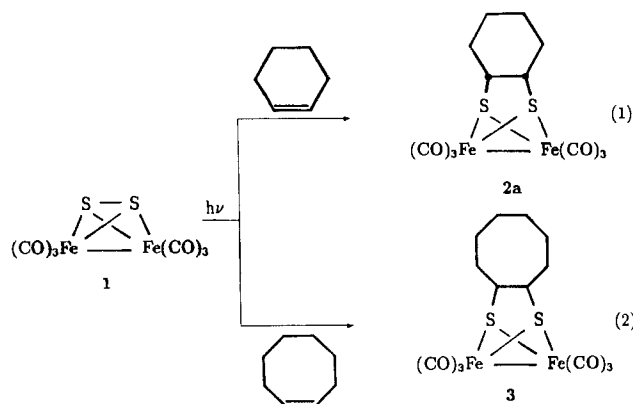
hexanedithiolato-*S,S* complex **2a** with the pseudotetrahedral skeleton $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$; the S_2 moiety is bridged by cyclohexane with 1,2-*cis* configuration. As an example, the partial *S* oxidation of **2a** was carried out, leading to **2b** by selective transformation of one thiolato into a sulfenato function.

In zusammenfassenden Arbeiten ist über die besondere Reaktivität des *nido*-Clusters $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$ (**1**) mehrfach berichtet worden^{1–3}; **1** kann unter Erhaltung des Polyedergrüsts Substitutions-⁴ und Reduktionsreaktionen⁵ sowie Insertionsreaktionen von koordinativ ungesättigten Verbindungen in die Fe–Fe-^{2,6} und S–S-Bindung^{1,3} eingehen. **1** kann aber auch durch reaktive M–M-Bindungen symmetrisch gespalten und zum gezielten Clusteraufbau herangezogen werden^{7–11}. In diesem Zusammenhang haben vor allem Seyferth et al. auf die auffallende Ähnlichkeit des metallorganischen Disulfids **1** mit organischen Disulfiden hingewiesen¹. MO-Berechnungen zufolge besitzt **1** als HOMO ein $\pi(\text{S}–\text{S})^{\text{ab}}$ -Orbital¹², was die besondere Reaktivität der S–S-Bindung gegenüber Reduktionsmitteln¹ und starken Nucleophilen¹³ erklärt. In vorangegangenen Arbeiten haben wir photochemisch induzierte [2+2]-Cycloadditionsreaktionen von **1** mit cyclischen Alkenen^{14–16} und Dienen¹⁶ beschrieben und eine frühere Kurzzusammenfassung von Seyferth et al.¹⁷ zum Teil bestätigen können. Diesmal berichten wir über analoge systematische photochemisch induzierte Insertionsreaktionen cyclischer Alkene, Diene und Triene in die S–S-Bindung von **1**, die zum komplexchemischen Aufbau funktioneller cyclischer 1,2-Dithiolato-Liganden führen.

Resultate und Diskussion

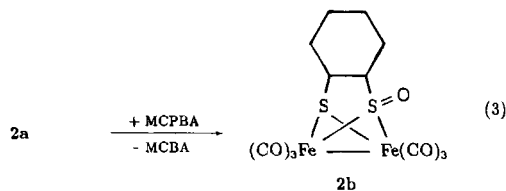
Bei der photochemischen Reaktion von $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$ (**1**) mit Cyclohexen bzw. Cycloocten gemäß Gl. (1) und (2) resultieren die [2+2]-Cycloadditionsprodukte **2a** bzw. **3**. **2a** wurde bereits von Nametkin et al. thermisch aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$, S_8 und Cyclohexen dargestellt^{18,19}. Aufgrund detaillierter ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Studien wurde für das erhaltene Produkt das Vorliegen eines *cis/trans*-Isomergemisches (75:25) abgeleitet. Bei dem durch photochemisch induzierte Insertion erhaltenen Produkt **2a** liegt der Sechsring aufgrund der spektroskopischen und röntgenographischen Ergebnisse ausschließlich in der *cis*-Konfiguration vor. Die *cis*-Konfi-

guration in **2a** wird verständlich, weil das in einer photochemischen [2+2]-Cycloaddition **1** suprafacial angreifende Cyclohexen aus orbitalsymmetrischen Gründen keine andere Konfiguration für das Produkt **2a** zuläßt. Die Stabilität von **2a** ist relativ gering; Kristalle lassen sich nur bei tiefen Temperaturen erhalten, sie zerfallen rasch bei Luftzutritt. Im Falle von **3** lassen sich keine Aussagen zur Konfiguration des Achtringes treffen; **3** erhält man anfangs als Öl, es kristallisiert nach einiger Zeit als braunes Pulver aus.

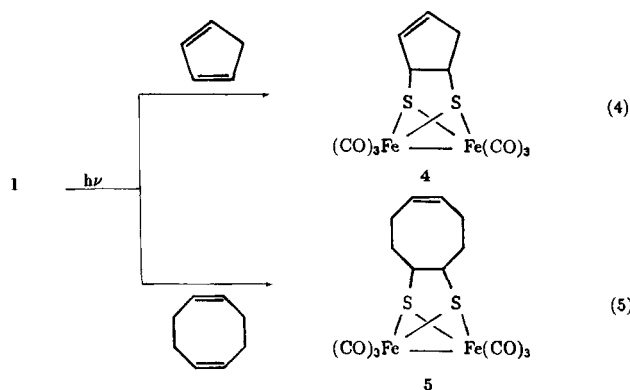


In Analogie zur *S*-Oxidation des 1,2-Ethandithiolato-Komplexes $[(\text{CO})_3\text{FeSCH}_2]_2$ zum gemischten Sulfenatothiolato-Komplex $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{O})$ ¹⁵ wurde versucht, die sterisch anspruchsvollere Verbindung **2a** ebenfalls gezielt am Schwefel-Atom zu oxidieren; als selektiv wirkendes Oxidationsmittel wurde *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) verwendet. Sie wurde gemeinsam mit **2a** in Toluol unter Rückfluß erhitzt; nach zwei Stunden ließ sich mit dünnschichtchromatographischer Kontrolle kein Edukt **2a** mehr nach-

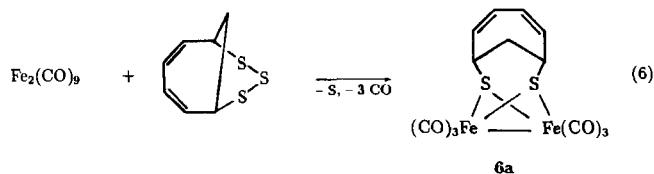
weisen und nach der Abtrennung von MCBA das gemäß Gl. (3) entstandene Oxidationsprodukt **2b** isolieren und charakterisieren; die als gelbes Pulver anfallende Verbindung **2b** ist nur in chlorierten Lösungsmitteln löslich.



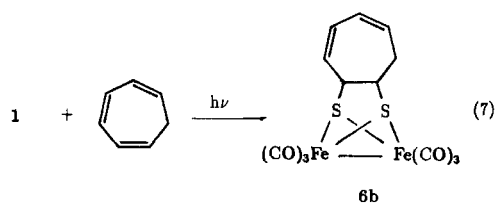
Obwohl cyclische Diene prinzipiell [4+2]-Cycloadditionen eingehen, wird bei der photochemischen Umsetzung von Cyclopentadien bzw. 1,5-Cyclooctadien mit **1** lediglich wieder eine [2+2]-Cycloaddition beobachtet; es entstehen gemäß Gl. (4) und (5) die 3-Cyclopenten- und 5-Cycloocten-1,2-dithiolato-S,S-Komplexe **4** und **5**; in einer russischen Arbeit über Mössbauer-Untersuchungen wurde **5** ohne weitere Angaben nur erwähnt²⁰⁾.



In der Literatur wird der Cycloheptadiendithiolato-S,S-Komplex $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2\text{C}_7\text{H}_8$ (**6a**) beschrieben, der aus 7,8,9-Trithiabicyclo[4.3.1]deca-6,8-dien und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gemäß Gl. (6) durch Desulfurierung und Decarbonylierung entsteht²¹⁾.



Es handelt sich dabei um den 4,6-Cycloheptadien-1,3-dithiolato-S,S-Liganden; der isomere 4,6-Cycloheptadien-1,2-dithiolato-S,S-Ligand entsteht dagegen in bewährter Weise über die photochemisch induzierte Insertionsreaktion von Cycloheptatrien in die S-S-Bindung von **1**, wobei gemäß Gl. (7) das Isomer **6b** entsteht.



Schließlich wurde versucht, das zu [4+2]-Cycloadditionen neigende Anthracen mit **1** umzusetzen; trotz Variation der Reaktionsbedingungen wurde stets – zum Teil unter Zersetzung von **1** – Anthracen wieder zurückgewonnen. Auch das heterocyclische Dien-Derivat 2-Methyl-5-phenyl-1,2,4,3λ³-triazaphosphol ließ sich weder über das Stickstoff- bzw. Phosphor-Atom noch über die beiden P=N- bzw. C=N-Bindungen in die S-S-Bindung von **1** einschleiben.

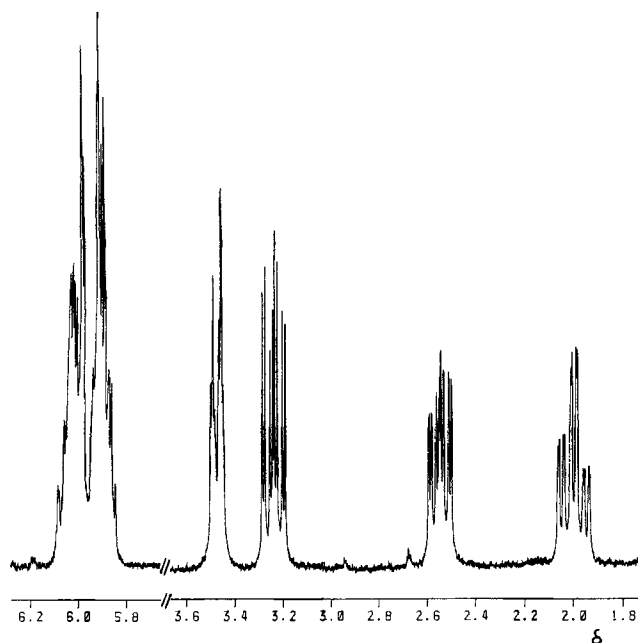
Von den Verbindungen **2a**, **b**, **3–5** und **6b** wurden jeweils die IR-, ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR- sowie FD-Massenspektren aufgenommen (vgl. Tab. 1). Das ¹H-NMR-Spektrum von **6b** ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Tab. 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **2a**, **b**, **3–5** und **6b**

| Komplex | ¹ H-NMR δ [ppm] ^{a)} | ¹³ C{ ¹ H}-NMR δ [ppm] ^{a)} | IR [cm ⁻¹] ν (CO) ^{b)} | FD-MS m/z |
|------------------------|---|---|--|-----------------------|
| 2a | 1.26 m CH ₂ (c) | 19.2 s C-1,-2 | 2066 w | 426 [M ⁺] |
| | 1.63 m CH ₂ (b) | 28.2 s C-3,-6 | 2054 st | |
| | 2.56 m CH(a) | 51.9 s C-4,-5 | 2034 sst | |
| | | 208.8 s CO | 2016 m-st | |
| | | 208.3 s CO | 1999 st 1982 m | |
| 2b^{c)} | 1.13 m CH ₂ (c) | — | 2078 m | — |
| | 1.71 m CH ₂ (b) | | 2038 sst | |
| | 2.50 m 1-H(a) | | 2015 st | |
| | 3.70 m 2-H(a') | | 1995 m-st | |
| | | | | |
| 3 | 0.82 - 0.95 m CH ₂ (d) | 25.96 C-5,-6 | 2070 m | 454 [M ⁺] |
| | 1.26 - 1.53 m CH ₂ (c) | 30.85 C-4,-7 | 2030 m | |
| | 2.03 - 2.10 m CH ₂ (b) | 32.97 C-3,-8 | 2002 sst | |
| | 2.68 - 2.77 m CH(a) | 55.36 C-1,-2 | 1985 sst | |
| | | 208.50 CO | 1974 m | |
| | | 208.76 CO | | |
| 4 | 1.80 - 3.01 m CH ₂ (e) | 40.84 C-5 | 2072 m | 410 [M ⁺] |
| | 3.35 - 3.50 m CH(a) | 53.29 C-1 | 2033 sst | |
| | 3.90 - 4.09 m CH(b) | 65.52 C-2 | 2002 m-sst | |
| | 5.54 - 5.68 m CH(c,d) | 129.50 C-4 | 1991 st | |
| | | 131.39 C-3 | 1979 w | |
| | | 208.48 CO | | |
| 5 | 1.68 - 2.61 m CH ₂ (b,c) | 25.94 C-3,-8 | 2079 m | 452 [M ⁺] |
| | 2.60 - 3.14 m CH(a) | 34.24 C-4,-7 | 2059 m | |
| | 5.50 - 5.96 m CH(d) | 54.88 C-1,-2 | 2040 sst | |
| | | 131.01 C-5,-6 | 2020 m | |
| | | 208.78 CO | 2003 sst 1987 m | |
| 6b | 1.82 - 2.22 m CH(g) | 34.21 C-7 | 2073 m-st | 436 [M ⁺] |
| | 2.41 - 2.73 m CH(a) | 53.75 C-1 | 2059 m | |
| | 3.08 - 3.61 m CH ₂ (b) | 65.01 C-2 | 2034 sst | |
| | 5.59 - 6.38 m CH(c,d,e,f) | 127.32 C-5 | 2020 sh | |
| | | 128.89 C-6 | 2004 sst | |
| | | 131.63 C-4 | 1991 st | |
| | | 132.68 C-3 | 1980 m | |
| | 208.47 CO | | | |

a) In CDCl₃. – b) In n-Hexan. – c) ν(SO) = 1096 cm⁻¹ (in KBr).

Für den $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ -Komplex **2a** werden im ¹H-NMR-Spektrum drei Multipletts für die jeweiligen a,a', b,b'- und c,c'-Protonen des Sechsrings gefunden. Nach der partiellen Oxidation eines Schwefel-Atoms resultiert für das Proton am benachbarten C-2 in **2b** eine Tieffeldverschiebung; tatsächlich tritt bei δ = 3.70 ein zusätzliches Signal auf. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **2a** werden stets Singulettensignale für die paarweise gleichen Atome C-1, -2, C-3, -6 und C-4, -5 des Cyclohexan-Gerüsts registriert. Daneben treten zwei Singulettensignale für die CO-Liganden in beiden unterschiedlichen Molekülhälften auf.

Abb. 1. 1H -NMR-Spektrum von **6b** (in $CDCl_3$ bei $25^\circ C$)

Die 1H - bzw. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **3** und **5** ähneln sich untereinander und auch denen des Cyclohexan-Derivats **2a**. Sie zeigen beispielsweise im 1H -NMR-Spektrum vier Multiplett-Signale für die wieder paarweise chemisch und magnetisch äquivalenten Protonen der CH - und CH_2 -Baugruppen (a–d). Für die beiden Protonen a (1-, 2-H) liegen die jeweiligen Multipletts bei $\delta = 2.68$ – 2.77 (**3**) bzw. $\delta = 2.60$ – 3.14 (**5**), für die Protonen b und c der vier mittleren CH_2 -Gruppen (3-, 8- H_2 und 4-, 7- H_2) hochfeldverschoben bei $\delta = 2.03$ – 2.10 und 1.26 – 1.53 (**3**) bzw. aufgelöst bei $\delta = 1.68$ – 2.61 (**5**). Die Signale der Protonen d (5-, 6- H_2) erscheinen als Multipletts für die CH_2 -Einheiten in **3** bei höchstem Feld ($\delta = 0.82$ – 0.95), die der CH -Einheiten in **5** bei tiefstem Feld ($\delta = 5.50$ – 5.96). Das gleiche Phänomen wird in den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **3** und **5** beobachtet; das Singulett für die beiden äquivalenten Atome C-5, -6 der gesättigten bzw. ungesättigten Verbindung erscheint bei $\delta = 25.96$ (**3**) bzw. $\delta = 131.01$ (**5**). Die Signale für die mittleren Ring-Kohlenstoff-Atome C-3, -8 und C-4, -7 liegen ebenfalls als Singuletts bei $\delta = 32.97$ und 30.85 (**3**) bzw. $\delta = 25.94$ und 34.24 (**5**); die beiden S-ständigen Atome C-1, -2 liefern das Singulett bei $\delta = 55.36$ (**3**) bzw. $\delta = 54.88$ (**5**). Die quartären C-Atome der Carbonyl-Gruppen absorbieren bei $\delta \approx 208$.

Für die Verbindung **4** mit dem unsymmetrischen Fünfring werden erwartungsgemäß im 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum jeweils 5 Signale gefunden. Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erscheinen sie zwischen $\delta = 40.84$ und 131.39 , wobei die S-ständigen Atome C-1, -2 bei 53.29 bzw. 65.52 absorbieren. Während die beiden Singuletts für die ungesättigten Atome C-3, -4 tieffeldverschoben bei $\delta = 129.50$ und 131.39 liegen, absorbiert C-5 der CH_2 -Gruppe bei höchstem Feld ($\delta = 40.84$). Im 1H -NMR-Spektrum von **4** resultieren für die CH -Gruppen jeweils Multipletts bei $\delta = 3.35$ – 3.50 und 3.90 – 4.09 für die beiden Protonen a (1-H) und b (2-H) bzw.

bei $\delta = 5.54$ – 5.68 für die beiden nicht mehr getrennt erscheinenden Protonen c (3-H) und d (4-H). Das breite Multiplett für die Protonen e (5- H_2) erscheint bei $\delta = 1.80$ – 3.01 .

Auch im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **6b** werden die erwarteten sieben Signale für den Cycloheptadien-Ring registriert. Wieder absorbiert 7- H_2 bei höchstem Feld ($\delta = 34.21$), die Signale der C-Atome der „1,2-Dithiolato-Einheit“ erscheinen im typischen Bereich ($\delta = 53.75$ bzw. 65.01) und die Signale der 4 C-Atome der „Dien-Einheit“ im sehr engen Bereich von $\delta = 127.32$ – 132.68 jeweils als Singulett. Im 250 -MHz- 1H -NMR-Spektrum von **6b** beobachtet man für die vier aliphatischen Protonen vier Signalgruppen bei $\delta = 1.9$ (g), 2.6 (h), 3.2 (a), 3.5 (b) und für die olefinischen Protonen ein Multiplett bei $\delta = 5.8$ – 6.1 (c–f). Die Zuordnung der aliphatischen Protonen wurde durch ein 2D-COSY- 1H -NMR-Spektrum unterstützt (vgl. Abb. 2) und bestätigt den asymmetrischen Aufbau von **6b**.

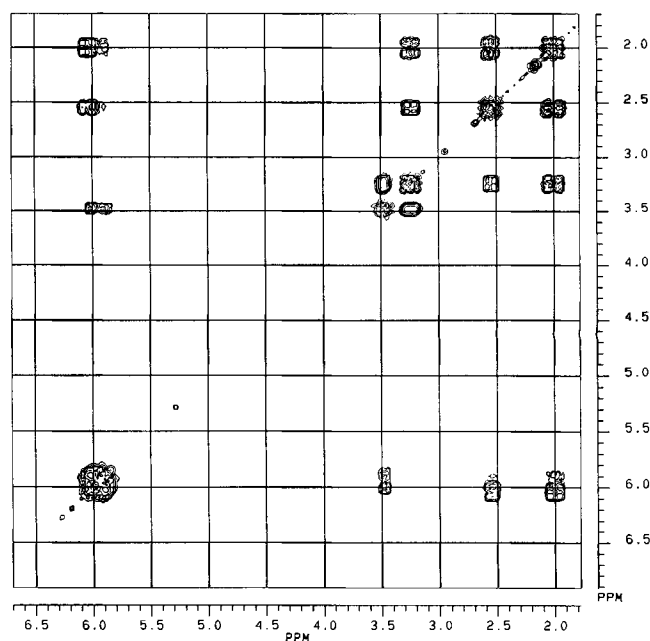


Abb. 2. Konturdiagramm des 2D-COSY- 1H -NMR-Spektrums von **6b** ($\delta = 1.9$ [dddd, 1H, $^2J(H_gH_h) = 12.7$ Hz, $^3J(H_gH_a) = 12.7$ Hz, $^3J(H_gH_b) = 5.3$ Hz, $^4J(H_gH_e) = 1.3$ Hz, CH_gH_b], 2.5 [dddd, 1H, $^2J(H_gH_a) = 12.7$ Hz, $^3J(H_gH_b) = 2.8$ Hz, $^3J(H_gH_c) = 7.9$ Hz, $^4J(H_gH_e) = 0.6$ Hz, CH_gH_b], 3.2 [ddd, 1H, $^3J(H_gH_a) = 12.7$ Hz, $^3J(H_hH_a) = 2.8$ Hz, $^3J(H_aH_b) = 8.2$ Hz, SCH_a], 3.5 [ddd, 1H, $^3J(H_aH_b) = 8.2$ Hz, $^3J(H_bH_c) = 2.1$ Hz, $^4J(H_bH_d) = 2.0$ Hz, SCH_b], 5.8 – 6.1 [m, 4H, HCCH]).

Das IR-Spektrum von **2a** weist im $\nu(CO)$ -Bereich 6 Banden für die 6 Carbonyl-Funktionen, das von **2b** lediglich 4 Absorptionen auf; letzteres zeigt auch ein anderes Intensitätsmuster, so daß die Oxidation Frequenzverschiebungen und Überlappungen verursacht haben muß. Bei **2b** wird die oxidierte Form – eine Sulfenato-Gruppe – zusätzlich durch die $\nu(SO)$ -Bande bei 1096 cm^{-1} bewiesen. Im einzigen bisher bekannten Fall eines gemischten 1,2-Ethansulfenatothiolato-Komplexes liegt die $\nu(SO)$ bei 1103 cm^{-1} ¹⁵. In den IR-Spektren der Verbindungen **3**–**5**, **6b** werden im $\nu(CO)$ -Bereich stets 5 oder 6 Absorptionsbanden gemessen; bei **6b** erscheint eine zusätzliche schwache Schulter als 7.

Bande, die vermutlich auf Konformationsänderungen des ungesättigten Siebenringes zurückzuführen ist.

Das FD-Massenspektrum von **2a** zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 426 [M^+]$; ein Massenspektrum vom oxidierten Produkt **2b** konnte nicht aufgenommen werden. Die FD-Massenspektren der Komplexe **3–5** und **6b** liefern ausnahmslos m/z -Signale mit den erwarteten Molmassen.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung von **2a** sind in Abb. 3 und Tab. 2, 3 zusammengefaßt. Das Molekül besteht aus dem bekannten pseudotetraedrischen $[(CO)_3FeS]_2$ -Grundgerüst²², dessen S_2 -Einheit ohne signifikante bindende Wechselwirkung ($S \cdots S$ 2.88 Å) durch Cyclohexan in 1,2-Position nahezu symmetrisch überbrückt ist. Der Cyclohexan-Ring liegt in der cisoiden „Wannenform“ vor, so daß er in Richtung einer $Fe(CO)_3$ -Gruppe geneigt ist, und unterschiedliche Umgebungen für die beiden $Fe(CO)_3$ -Fragmente resultieren. Dadurch läßt sich **2a** nur senkrecht zur S_2C_2 -Ebene entlang der Fe–Fe-Bindung in zwei Molekül-

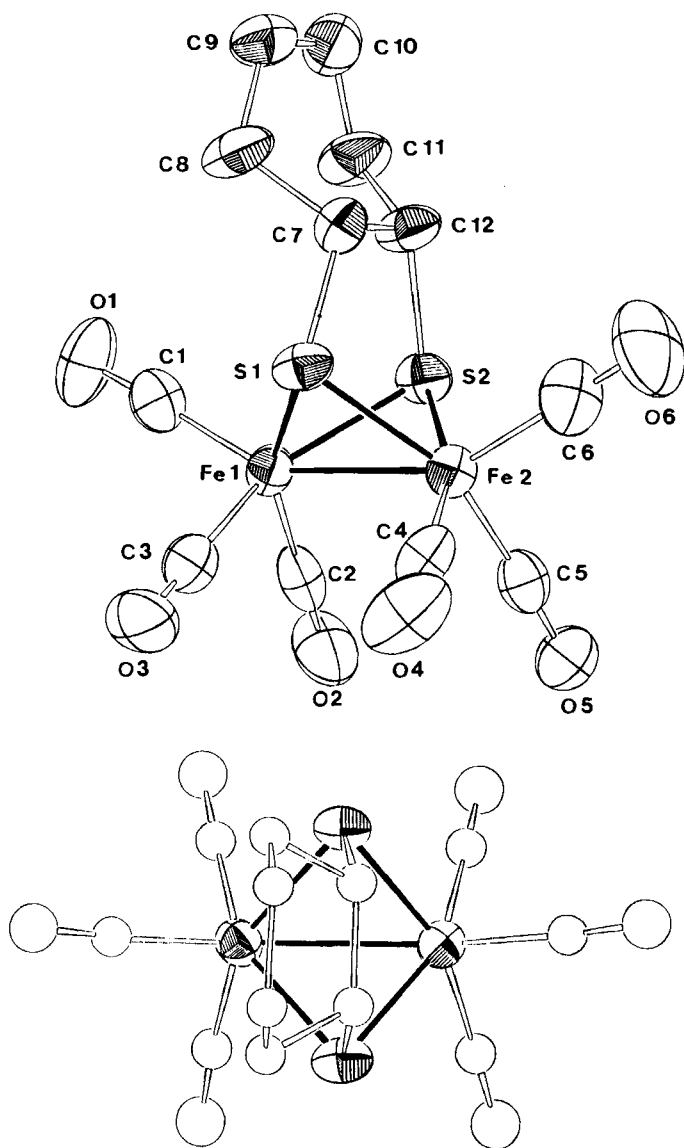


Abb. 3. Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten) der Molekülstruktur von **2a** (die Atomnumerierung entspricht nicht der in Tab. 1)

Tab. 2. Bindungslängen [Å] in **2a** (Standardabweichungen in Klammern)

| Atome | Abstand | Atome | Abstand |
|---------------|-------------------|---------------|-------------------|
| Fe(1) — Fe(2) | 2.496(2) | C — O | 1.13(1) - 1.16(1) |
| Fe(1) — S(1) | 2.248(3) | C(7) — C(8) | 1.51(1) |
| Fe(1) — S(2) | 2.247(2) | C(7) — C(12) | 1.54(1) |
| Fe(2) — S(1) | 2.236(3) | C(8) — C(9) | 1.50(1) |
| Fe(2) — S(2) | 2.239(2) | C(9) — C(10) | 1.51(2) |
| Fe — C | 1.77(1) - 1.80(1) | C(10) — C(11) | 1.50(2) |
| S(1) — C(7) | 1.832(9) | C(11) — C(12) | 1.51(1) |
| S(2) — C(12) | 1.883(9) | S(1) — S(2) | 2.888(3) |

Tab. 3. Bindungswinkel [°] in **2a** (Standardabweichungen in Klammern)

| Atome | Winkel | Atome | Winkel |
|----------------------|----------|-----------------------|----------|
| Fe(2) - Fe(1) - S(1) | 55.96(7) | Fe(1) - C(2) - O(2) | 178.1(8) |
| Fe(2) - Fe(1) - S(2) | 56.07(7) | Fe(1) - C(3) - O(3) | 176(1) |
| S(1) - Fe(1) - S(2) | 79.99(9) | Fe(2) - C(4) - O(4) | 178.6(9) |
| Fe(1) - Fe(2) - S(1) | 56.40(7) | Fe(2) - C(5) - O(5) | 176.1(8) |
| Fe(1) - Fe(2) - S(2) | 56.33(7) | Fe(2) - C(6) - C(6) | 178(1) |
| S(1) - Fe(2) - S(2) | 80.39(9) | S(1) - C(7) - C(8) | 110.3(6) |
| Fe(1) - S(1) - Fe(2) | 67.65(8) | S(1) - C(7) - C(12) | 112.8(7) |
| Fe(1) - S(2) - Fe(2) | 67.61(7) | C(8) - C(7) - C(12) | 113.3(8) |
| C(1) - Fe(1) - C(2) | 99.4(4) | C(7) - C(8) - C(9) | 112.2(8) |
| C(1) - Fe(1) - C(3) | 99.8(4) | C(8) - C(9) - C(10) | 113.3(9) |
| C(2) - Fe(1) - C(3) | 93.0(5) | C(9) - C(10) - C(11) | 113.8(8) |
| C(4) - Fe(2) - C(5) | 92.2(4) | C(10) - C(11) - C(12) | 110.2(9) |
| C(4) - Fe(2) - C(6) | 98.9(5) | S(2) - C(12) - C(7) | 109.8(6) |
| C(5) - Fe(2) - C(6) | 98.6(5) | S(2) - C(12) - C(11) | 109.4(7) |
| Fe(1) - C(1) - O(1) | 176.5(9) | C(7) - C(12) - C(11) | 112.5(8) |

hälften teilen: **2a** besitzt demnach C_s -Symmetrie. Die Fe–S-Abstände in den beiden Molekülhälften unterscheiden sich paarweise nur geringfügig. Innerhalb der beiden $Fe(CO)_3$ -Baugruppen sind analoge Bindungslängen und -winkel normal und äquivalent; die CO-Gruppen sind bezüglich der Fe–Fe-Bindung (2.496 Å) ekliptisch angeordnet. Innerhalb des verzerrten Tetrahedran-Gerüsts liegen jeweils die beiden Winkel Fe–Fe–S bei 56° bzw. Fe–S–Fe bei 67° und S–Fe–S bei 80°.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in gereinigter Argon-Atmosphäre unter Ausschluß von Luft-Sauerstoff und Feuchtigkeit (Schlenk-Rohr-Technik). Die Lösungsmittel wurden getrocknet und mit Argon gesättigt, THF wurde von $LiAlH_4$ frisch destilliert.

Für die Photosynthesen diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1 (innenliegende Tauchlampe) der Quarzlampengesellschaft Hanau. Zur Säulenchromatographie wurde ausgeheiztes, Stickstoff-gesättigtes Kieselgel 60 (Merck Art.-Nr. 7734) verwendet.

$[(CO)_3FeS]_2$ (**1**) wurde nach der Methode von Rauchfuss et al.²³ erhalten. Cyclohexan, Cyclooctadien (Aldrich), Cycloocten, Cyclopentadien, Cycloheptatrien, Anthracen (Fluka) und MCPBA (Merck) wurden käuflich erworben; 2-Methyl-5-phenyl-1,2,4,3λ³-triazaphosphol war ein Geschenk von A. Schmidpeter²⁴.

IR: Perkin-Elmer-Spektrometer 598 mit Datenstation 3600. — ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR: Bruker AC 80 bzw. AC 250 (Meßfrequenzen 80.13 bzw. 250.13 und 20.15 MHz; interner Standard TMS). — MS: Varian MAT 711 A (FD: 8 kV, 50°C). — Elementaranalysen: Carlo-Erba-Modell 1104. — Eisen-Bestimmungen: Perkin-Elmer-

Atomabsorptionsspektrometer 4000. — Einkristallstruktur: Automatisiertes Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft (Graphit-Monochromator, Mo- K_α -Strahlung).

1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Komplexe 2a, 3–5 und 6b*: Der *nido*-Cluster $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$ (**1**) wird mit 100 ml THF gelöst und anschließend mit dem jeweiligen cyclischen Alken, Dien bzw. Trien versetzt. Die Reaktionslösung wird im Temperaturbereich von -30 bis 40°C zwischen 45 min und mehreren Stunden belichtet. Danach engt man die Lösung im Hochvakuum zur Trockene ein. Das Produktgemisch wird in wenig *n*-Hexan gelöst und säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan aufgetrennt; ein schwarzer Rückstand verbleibt auf der Säule. Nicht umgesetzte Ausgangsverbindung **1** gewinnt man als erste Fraktion zurück und anschließend das jeweilige Produkt in der zweiten Zone, die zur Trockene eingengt und im Vakuum getrocknet wird.

1.1 *Hexacarbonyl(μ -1,2-cyclohexandithiolato-*S,S*)dieisen (2a)*: 336.9 mg (0.98 mmol) **1** und 0.3 ml (2.96 mmol) Cyclohexen; 1 h bei 25°C ; Ausb. 75 mg (18%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 119°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (426.02) Ber. C 33.83 H 2.36 S 15.05
Gef. C 32.85 H 1.85 S 15.49

1.2 *Hexacarbonyl(μ -1,2-cyclooctandithiolato-*S,S*)dieisen (3)*: 385 mg (1.12 mmol) **1** und 3 ml (23.13 mmol) Cycloocten; 1 h bei -28°C ; Ausb. 62.8 mg (12%) dunkelbraunes Pulver, Schmp. 94°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (454.07) Ber. C 37.03 H 3.11 S 14.12
Gef. C 37.11 H 3.35 S 11.47

1.3 *Hexacarbonyl(μ -3-cyclopenten-1,2-dithiolato-*S,S*)dieisen (4)*: 454.3 mg (1.32 mmol) **1** und 5 ml (60.51 mmol) 1,3-Cyclopentadien; 1 h bei -25°C ; Ausb. 47.1 mg (8.7%) braunes Pulver, Schmp. 71°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (409.97) Ber. C 32.22 H 1.47 S 15.63
Gef. C 31.32 H 1.54 S 14.08

1.4 *Hexacarbonyl(μ -5-cycloocten-1,2-dithiolato-*S,S*)dieisen (5)*: 729.1 mg (2.12 mmol) **1** und 3 ml (24.40 mmol) 1,5-Cyclooctadien; 45 min bei -27°C ; Ausb. 112.3 mg (12%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 79°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (452.05) Ber. C 37.20 H 2.68 S 14.18
Gef. C 36.68 H 3.23 S 14.59

1.5 *Hexacarbonyl(μ -3,5-cycloheptadien-1,2-dithiolato-*S,S*)dieisen (6b)*: 692.4 mg (2.01 mmol) **1** und 2 mol (19.31 mmol) 1,3,5-Cycloheptatrien; 1 h bei -25°C ; Ausb. 92.7 mg (11%) braunes Pulver, Schmp. 67°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (436.02) Ber. C 35.82 H 1.85 Fe 25.62 S 14.68
Gef. C 36.14 H 2.05 Fe 26.86 S 14.44

2. *Hexacarbonyl(μ -cyclohexan-1-sulfenato-2-thiolato-*S,S*)dieisen (2b)*: 128.5 mg (0.30 mmol) $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ (**2a**) werden in 25 ml Toluol gelöst. Hierzu tropft man eine Lösung aus 99.2 mg (0.58 mmol) MCPBA in 25 ml Toluol; es wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs dunkelrote Lösung verfärbt sich schon nach 15 min nach Dunkelgelb; sie wird zur Trockene eingengt und im Vakuum getrocknet; Ausb. 24.6 mg (18%), Schmp. 61°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_7\text{S}_2$ (442.02) Ber. C 32.61 H 2.28 Fe 25.27
Gef. C 33.59 H 2.94 Fe 24.85

3. *Kristallstruktur von 2a*: Orangefarbene, quaderförmige Einkristalle wurden aus der chromatographisch abgetrennten 2. Fraktion aus *n*-Hexan durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei -30°C erhalten. In Tab. 4 sind Kristalldaten und die Parameter der Strukturanalyse aufgeführt. Die Lagen der Eisen-Atome wurden mit Direkten Methoden²⁵ ermittelt. Weitere Atomlagen ergaben sich aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfei-

Tab. 4. Kristall- und Meßdaten von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ (**2a**)

| | |
|---|---|
| Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ | Meßtemperatur: -50°C |
| Molmasse: 426.03 g mol^{-1} | Meßbereich: $\theta = 3 - 25^\circ$ |
| Kristallsystem: monoklin | Meßmethode: ω/θ -Scan |
| Raumgruppe: $P2_1/c$, Nr. 14 | Gesamtanzahl der Reflexe: 2992 |
| Gitterkonstanten: | Unabhängige Reflexe: 2634 |
| $a = 916.7(3)\text{ pm}$ | Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$: 1527 |
| $b = 1472.2(7)\text{ pm}$ | Verfeinerte Parameter: 200 |
| $c = 1193.1(5)\text{ pm}$ | Linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 20.85\text{ cm}^{-1}$ |
| $\beta = 95.95(3)^\circ$ | Absorptionskorrektur: DIFABS ²⁶ |
| $V = 1600.5\text{ }10^6\text{ pm}^3$ | Sekundärer Extinktionskoeffizient: $1.19576\text{ }10^{-7}$ |
| Formeleinheit: $Z = 4$ | max. Transmission: 1.1469 |
| Dichte: $\rho_{\text{ber.}} = 1.768\text{ g cm}^{-3}$ | min. Transmission: 0.8346 |
| Kristallgröße: $0.2 \times 0.35 \times 0.45\text{ mm}$ | max. Restelektronendichte: $0.989 \times 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$ |
| | min. Restelektronendichte: $-0.472 \times 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$ |
| | $R = 0.048$; $R_w = 0.051$; w: unit weights |

Tab. 5. Lageparameter und Temperaturparameter B_{eq} [10^4 pm^2] der Atome in **2a**; $B_{\text{eq}} = 4/3 (B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha)$

| Atom | x | y | z | B |
|------|-----------|------------|------------|---------|
| Fe1 | 0.7448(1) | 0.03967(9) | 0.2206(1) | 2.96(2) |
| Fe2 | 0.5142(2) | 0.08997(8) | 0.2964(1) | 3.08(2) |
| S1 | 0.6805(2) | 0.1859(2) | 0.2390(2) | 3.40(5) |
| S2 | 0.7137(2) | 0.0424(2) | 0.4048(2) | 3.28(4) |
| O1 | 1.0632(7) | 0.0364(6) | 0.2164(7) | 6.9(2) |
| O2 | 0.6905(9) | -0.1574(5) | 0.2215(6) | 6.1(2) |
| O3 | 0.6513(9) | 0.0614(6) | -0.0194(5) | 6.6(2) |
| O4 | 0.3216(8) | 0.1388(6) | 0.0955(7) | 7.0(2) |
| O5 | 0.3670(8) | -0.0850(5) | 0.3102(6) | 5.2(2) |
| O6 | 0.374(1) | 0.1890(6) | 0.4682(7) | 8.7(2) |
| C1 | 0.941(1) | 0.0402(7) | 0.2197(7) | 4.2(2) |
| C2 | 0.714(1) | -0.0800(7) | 0.2201(7) | 4.0(2) |
| C3 | 0.691(1) | 0.0499(7) | 0.0733(8) | 4.3(2) |
| C4 | 0.395(1) | 0.1199(6) | 0.1741(8) | 4.2(2) |
| C5 | 0.4280(9) | -0.0159(6) | 0.3088(7) | 3.7(2) |
| C6 | 0.427(1) | 0.1517(7) | 0.3991(9) | 5.3(3) |
| C7 | 0.7774(9) | 0.2264(6) | 0.3716(7) | 3.5(2) |
| C8 | 0.921(1) | 0.2698(7) | 0.3502(8) | 5.0(2) |
| C9 | 1.009(1) | 0.2989(8) | 0.4573(8) | 5.1(2) |
| C10 | 1.021(1) | 0.2266(9) | 0.5470(8) | 5.8(3) |
| C11 | 0.951(1) | 0.1377(8) | 0.5091(8) | 5.1(2) |
| C12 | 0.794(1) | 0.1525(6) | 0.4632(8) | 3.9(2) |

nerung mit isotropen Temperaturparametern und dem gemittelten Datensatz wurde bis zu $R = 0.081$ durchgeführt. Eine empirische Absorptionskorrektur²⁶ mit dem ungemittelten Datensatz und erneute Mittelung verbesserte den Gütefaktor auf $R = 0.074$. Schließlich wurden anisotrope Temperaturparameter eingeführt, und der Extinktionskoeffizient wurde mitverfeinert. Nach Berechnung der H-Atomlagen und Einbeziehung in die Strukturfaktorrechnung betrug der endgültige R -Wert 0.048. In Tab. 5 sind die Lageparameter und äquivalenten isotropen Temperaturparameter B der Atome angegeben²⁷.

CAS-Registry-Nummern

1: 14243-23-3 / **2a**: 102779-64-6 / **2b**: 16734-12-6 / **3**: 127946-81-0 / **4**: 127946-82-1 / **5**: 103517-37-9 / **6b**: 127946-83-2 / S_2^{2-} : 16734-12-6 / Fe: 7439-89-6 / Cyclohexen: 110-83-8 / Cycloocten: 931-88-4 / 1,2-Cyclohexandithiolat: 127946-80-9 / 1,3-Cyclopentadien: 542-92-7 / 1,5-Cyclooctadien: 29965-97-7 / 1,3,5-Cycloheptatrien: 544-25-2

¹ D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-C. Song, *Organometallics* **1** (1982) 125.

² N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, M. A. Kukina, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **55** (1986) 439.

- ³⁾ M. Cowie, R. L. DeKock, T. R. Wagenmaker, D. Seyferth, R. S. Henderson, M. G. Gallagher, *Organometallics* **8** (1989) 119.
- ⁴⁾ W. Hieber, A. Zeidler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **329** (1964) 92.
- ⁵⁾ D. Seyferth, R. S. Henderson, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) C34.
- ⁶⁾ N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, G. G. Aleksandrov, O. V. Kuz'min, A. I. Nekhaev, V. G. Andrianov, M. Marlonov, Y. T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1979** 1353.
- ⁷⁾ S. A. Kattab, L. Markò, G. Bor, B. Markò, *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 373.
- ⁸⁾ H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, *Angew. Chem.* **93** (1981) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 680.
- ⁹⁾ D. Seyferth, R. S. Henderson, J. P. Fackler, A. M. Mazany, *J. Organomet. Chem.* **213** (1982) C21.
- ¹⁰⁾ P. Braunstein, J.-M. Jud, M. Tiripicchio-Camellini, E. Sappa, *Angew. Chem.* **94** (1982) 318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 307.
- ¹¹⁾ P. D. Williams, M. D. Curtis, D. N. Duffy, W. M. Butler, *Organometallics* **2** (1983) 165.
- ¹²⁾ R. L. DeKock, E. J. Baerends, R. Hengelmolen, *Organometallics* **3** (1984) 289.
- ¹³⁾ D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-S. Song, G. B. Womack, *J. Organomet. Chem.* **292** (1989) 9.
- ¹⁴⁾ J. Messelhäuser, I.-P. Lorenz, K. Haug, W. Hiller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1064.
- ¹⁵⁾ J. Messelhäuser, K. U. Gutensohn, I.-P. Lorenz, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **321** (1987) 377.
- ¹⁶⁾ A. Kramer, I.-P. Lorenz, *J. Organomet. Chem.* **388** (1990) 187.
- ¹⁷⁾ D. Seyferth, R. S. Henderson, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) C39.
- ¹⁸⁾ N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, I. V. Petrosyan, A. V. Popov, B. I. Kolobkov, A. M. Krapivin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1980** 2841.
- ¹⁹⁾ N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, G. G. Aleksandrov, B. I. Kolobkov, A. M. Krapivin, Y. T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1981** 2572.
- ²⁰⁾ V. V. Matveev, B. I. Kolobkov, A. Nekhaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1987** 2616.
- ²¹⁾ A. Shaver, P. J. Fitzpatrick, K. Steliou, I. S. Butler, *J. Organomet. Chem.* **172** (1979) C59.
- ²²⁾ C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1.
- ²³⁾ L. E. Bogan, D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 429.
- ²⁴⁾ A. Schmidpeter, Inst. für Anorganische Chemie der Universität München.
- ²⁵⁾ B. A. Frenz, Fa. Enraf-Nonius, „The Enraf-Nonius CAD-SDP, a Real-Time System for Current X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination“ in *Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. von Koningsveld, G. C. Bassi, Eds.), University Press, Delft 1978. SDP-PLUS Version 1.1 (1984).
- ²⁶⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 159.
- ²⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54483, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[92/90]