

ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

VII *. SYNTHESE UND STRUKTUR DER BENZOLDITHIOLATO-EISEN-KOMPLEXE $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ UND $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$

DIETER SELLMANN*, ULRICH KLEINE-KLEFFMANN, LOTHAR ZAPP

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (BR Deutschland)

GOTTFRIED HUTTNER und LASLO ZSOLNAI

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität, Postfach 7733 D-7750 Konstanz
 (BR Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Oktober 1983)

Summary

Reaction of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with *o*-benzenedithiolate and AsPh_4^+ gives the paramagnetic (μ_{eff} 3.55 BM, 295 K) compound $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, whose structure consists of discrete tetrahedral AsPh_4^+ cations and mononuclear planar $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ anions forming a distorted antiferroite lattice. From the reaction mixture of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *o*-benzenedithiolate and an excess of PMe_3 , the 16e diamagnetic $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ could be isolated, which, in contrast to original expectations, contains pentacoordinate iron in a distorted square-pyramidal ligand sphere. $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ loses PMe_3 on reaction with CO and yields $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]$; applying equivalent amounts of CO the binuclear complex $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2\text{CO}]_2$ is formed.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit *o*-Benzoldithiolat und AsPh_4^+ ergibt das paramagnetische (μ_{eff} 3.55 BM, 295 K) $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, das in einem verzerrten Antiferroit-Gitter mit diskreten tetraedrischen AsPh_4^+ -Kationen und einkernigen planaren $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Anionen kristallisiert. Aus dem Reaktionsgemisch von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *o*-Benzoldithiolat und einem Überschuss von PMe_3 konnte der diamagnetische 16e-Komplex $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ isoliert werden, der entgegen den ursprünglichen Erwartungen fünffach koordiniertes Eisen in einer

* VI. Mitteilung s. Ref. 1.

verzerrten quadratisch pyramidalen Ligandensphäre enthält. Bei der Umsetzung mit CO verliert $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ PMe_3 und liefert $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]$; mit äquivalenten Mengen CO erhält man das zweikernige $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2\text{CO}]_2$.

Einleitung

Übergangsmetallkomplexe mit einer Schwefel-Ligandensphäre interessieren uns nicht allein wegen ihrer möglichen Beziehung zu Metall-Redoxenzymen, sondern grundsätzlich in synthetischer, reaktiver und struktureller Hinsicht, wobei die Beeinflussung der Reaktivität des Metallzentrums durch verschiedene Ligandensysteme im Vordergrund steht.

Wie wir kürzlich zeigen konnten, lässt sich mit dem System $\text{Fe}^{2+}/1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-} = 1/2$ eine Vielzahl von Reaktionen durchführen. Mit CO und NMe_4Cl in Gegenwart von NaBH_4 erhält man z.B. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ [2], mit CO und $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtd}]$ [3], $\text{dtd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan}(-2)$, und bei der Umsetzung mit CO und anschließend mit PMe_3 *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ [3]. Fe-Komplexe wie $[\text{NBut}_4][\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2]$ [3], die Derivate des *o*-Benzoldithiols, z.B. Toluol-3,4-dithiolat(-2) als Liganden enthalten, zählen zu den am längsten bekannten Beispielen der Klasse der 1,2-Dithiolat- bzw. Dithiolen-Komplexe; gleiches gilt für Addukte wie z.B. $[\text{NBut}_4][\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2\text{Pyridin}]$ [4,5] oder $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2\text{NO}]$ [6].

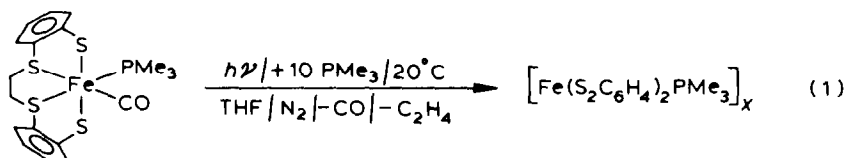
Salze der entsprechenden reinen Fe^{II} -Dithiolato-Komplexe sind jedoch unseres Wissens bislang nicht beschrieben worden, obwohl das Ion $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2]^{2-}$ bereits 1965 polarographisch nachgewiesen wurde [4]. Als Addukt davon war lange Zeit nur $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2\text{NO}]$ [6,7] bekannt. Die Struktur von Fe-1,2-Benzoldithiolato-Komplexen ist bislang ungeklärt, obwohl allgemein angenommen wird, dass sie analog zu verwandten Verbindungen wie z.B. $[\text{As}(\text{Me})\text{Ph}_3][\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2]$ [8] eine planare Struktur besitzen bzw. durch Dimerisierung zu zweikernigen Ionen quadratisch pyramidal fünffach koordinierte Fe-Zentren aufweisen [9]. Bei Salzen des $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2]^{-}$ -Ions stützen der Lösungsmiteleinfluss auf den Magnetismus und die Elektronenspektren [4], bei anderen Dithiolen-Komplexen das polarographische sowie Leitfähigkeitsverhalten [10] eine solche Annahme, bei $(\text{NBut}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_2\{\text{CN}\}_2)_2]$ wurde sie röntgenstrukturanalytisch bewiesen [11]. Auch in dem Hydrazin-Komplex $(\text{NBut}_4)_2[\mu\text{-N}_2\text{H}_4\{\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2]$ weist das $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ -Gerüst eine planare Struktur auf [12].

Als wir nunmehr Salze des $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Ions sowie $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ isolieren konnten, interessierten uns insbesondere die Fragen, ob das $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Ion eine ein- oder zweikernige Struktur besitzt, das Eisen darin planar bzw. quadratisch-pyramidal oder wie in $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_4)_4]$ [13] eventuell tetradrisch koordiniert ist und ob $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ fünffach oder durch Dimerisierung zu $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$ sechsfach koordiniertes Eisen aufweist. Da alle von uns bislang isolierten CO- und PMe_3 - Fe^{II} -Komplexe mit $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ -Liganden der Edelgasregel gehorchten, sechsfach koordiniertes Eisen aufwiesen und diamagnetisch waren, lag es nahe, für $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ eine zweikernige Struktur mit S-Brücken anzunehmen. Eine Entscheidung hinsichtlich der Ein- oder Zweikernigkeit durch Molmassenbestimmung in Lösung war wegen der Löslichkeits-eigenschaften und Labilität dieser Verbindung jedoch nicht möglich.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

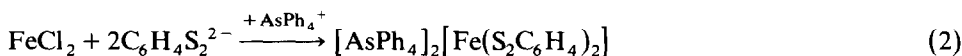
Bei Umsetzungen von Komplexen mit dem $[\text{Fe}(\text{dttt})]$ -Gerüst, $\text{dttt}^{2-} = 2,3,8,9$ -Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecanat (-2) haben wir verschiedentlich beobachtet, dass aus dem vierzähligen Thioether-thiolat-Liganden die C_2H_4 -Brücke abgespalten wird und *o*-Benzoldithiolato-Eisen-Komplexe entstehen; z.B. erhält man bei der Photolyse nach Gl. 1 schwarzgrüne Kristallnadeln, deren Elementaranalysen und Massen-



spektren am ehesten mit der angegebenen Formel vereinbar sind. Der Verlust der C_2H_4 -Brücke aus dem dttt-Liganden folgt aus den IR-Spektren, die nicht mehr die für den dttt-Liganden typischen $\nu(\text{CH})$ -Absorptionen bei 2860 cm^{-1} aufweisen.

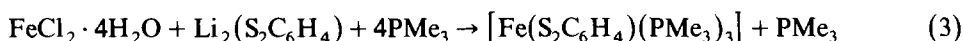
Eine Entalkylierung des dttt-Liganden als Nebenreaktion beobachteten wir auch bei Umsetzungen von $[\text{Fe}(\text{dttt})]$ -Komplexen mit LiMe . In verschiedenen Ansätzen konnten wir mit AsPh_4Cl in geringer Menge ein Salz ausfällen, dessen Elementaranalysen und IR-Spektren mit $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ vereinbar waren.

Versuche, diese Verbindungen gezielt zu synthetisieren, führten nach Gl. 2 zu $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$:



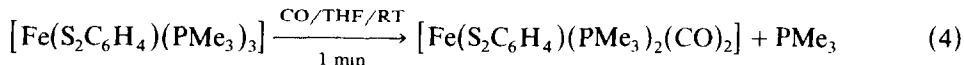
Das tiefbraune und in allen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Salz ist paramagnetisch. Das gemessene (Gouy-Waage, 295 K) μ_{eff} 3.55 BM würde zwei ungepaarten Elektronen entsprechen, deren spin-only Wert durch Bahnmomentbeiträge vergrößert ist.

Aus dem System $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}/\text{PMe}_3$ wurden in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktanden verschiedene Komplexe erhalten. Nach Gl. 3

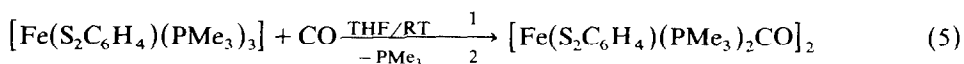


liessen sich aus der tiefgrünen Reaktionslösung grosse schwarze Kristalle sowie feine schwarze Kristallnadeln erhalten; beide Kristallsorten liefern identische Elementaranalysen sowie Spektren. Wie aus der Gleichung hervorgeht, hatten wir eigentlich die Bildung des Tetrakis-Trimethylphosphin-Komplexes $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_4]$ erwartet, der wie z.B. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]$ oder $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ [2] der Edelgasregel gehorchen würde. Auch bei Einsatz eines grossen Überschusses von PMe_3 wurde jedoch stets nur der Tris-Trimethylphosphin-Komplex erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Benzol- d_6 treten die aromatischen Protonen in zwei Signalgruppen bei 8.65 und 7.25 ppm und die PMe_3 -Protonen als breites Singulett bei 1.25 ppm auf. Da für die PMe_3 -Protonen keine Aufspaltung beobachtet wird, dürften die Liganden fluktuieren; ein ähnliches Verhalten wurde auch schon bei dem analogen Ru-Komplex $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ beobachtet [14]. Die spektroskopischen Daten liessen aber keine Aussage darüber zu, ob der Komplex eine einkernige oder S-verbrückte zweikernige Struktur, d.h. 16-

oder 18-Elektronenkonfiguration besass. Im Massenspektrum wurden zwar $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+$ -Ionen bei $m/e = 424$ beobachtet; diese Ionen konnten jedoch durchaus durch Spaltung zweikerniger Einheiten gebildet worden sein. Eine Molmassenbestimmung in Lösung ergab keinen eindeutigen Aufschluss; auch ist der Komplex in Lösung offensichtlich sehr labil und neigt dem Geruch nach zu urteilen dazu, PMe_3 abzuspalten. Experimentell lässt sich das auch bei der Umsetzung nach Gl. 4 beobachten.



Wider Erwarten wird nicht nur ein CO-Molekül zusätzlich koordiniert, sondern unter Substitution eines PMe_3 -Liganden werden zwei CO-Moleküle angelagert, wobei sich das bereits früher charakterisierte $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]$ [2] bildet. Auch bei Einsatz äquimolarer Mengen CO nach Gl. 5



wird PMe_3 abgespalten; dabei entsteht jedoch der wahrscheinlich zweikernige Komplex $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2\text{CO}]_2$. Im Massenspektrum beobachtet man das Molekülion bei $m/e = 752$, im KBr-IR-Spektrum eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1925 cm^{-1} und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Aceton- d_6 die aromatischen Protonen als Multipllett bei 7.7 ppm sowie die PMe_3 -Protonen als Singulett bei 1.3 ppm.

Röntgenstrukturanalysen

Zellkonstanten und Beugungsintensitäten wurden auf einem Syntex-P3-Diffraktometer unter folgenden Bedingungen gemessen: λ -Mo- K_α 71.069 pm, Graphitmonochromator, $2^\circ < 2\vartheta < 44^\circ$, $\Delta\omega = 1^\circ$.

$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$. Die Strukturbestimmung erfolgte an einem Einkristall, der durch Umkristallisation aus Methanol ($35/-24^\circ\text{C}$) erhalten wurde.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{P}_3\text{S}_2\text{Fe}$, Raumgruppe $P2_1/c$, T 253 K, a 1062(1), b 1113(1), c 1759(2) pm, β 96.92(8)°, V $2063 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$; μ 11.7 cm^{-1} ; ω -scan, $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; von 2513 unabhängigen Beugungsintensitäten wurden 2355 ($I \geq 2\sigma$) für die Lösung (direkte Methoden) und Verfeinerung der Struktur mit dem Programmsystem SHELXTL [15] verwendet. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. $R_1 = 0.056$; $R_2 = 0.066$.

Beschreibung und Diskussion der Struktur. Die Elementarzelle (Fig. 1) enthält vier diskrete Moleküle. Intermolekulare Fe \cdots S-Wechselwirkungen zwischen den Eisen- und Schwefelatomen verschiedener Moleküle sind nicht zu beobachten; alle Fe \cdots S Kontaktabstände sind $> 660 \text{ pm}$.

Das Eisenatom ist von zwei Schwefel- und drei Phosphoratomen fünffach koordiniert; die räumliche Anordnung lässt sich am besten als verzerrt quadratisch pyramidale Struktur beschreiben, wobei zwei Schwefel- und zwei Phosphor-Atome die Basisfläche bilden, das dritte Phosphoratom die apicale Position einnimmt und das Eisenzentrum oberhalb der Basisfläche liegt (Fig. 2).

Diese Beschreibung wird durch die Bindungslängen und -winkel gestützt (Tab. 1).

Die Bindungsabstände der die Grundfläche bildenden Atome Fe-S(1) (220.1(3) pm) und Fe-S(2) (220.8(3) pm) bzw. Fe-P(3) (223.3(3) pm) und Fe-P(5) (222.3(3)

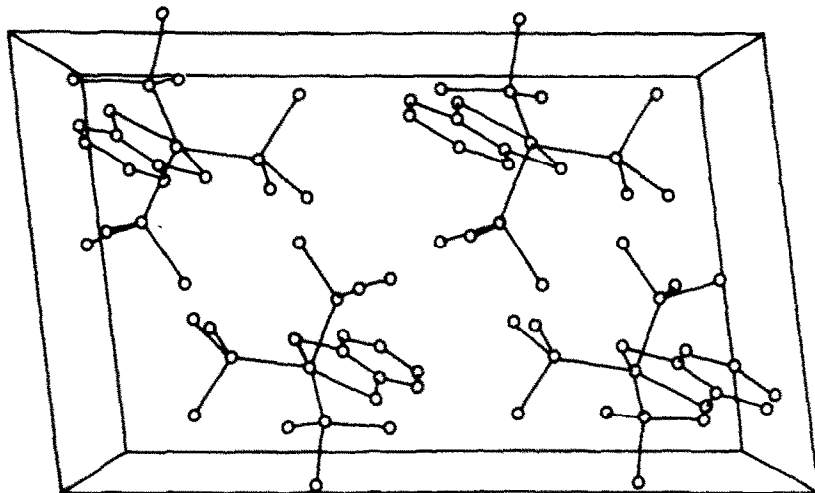


Fig. 1. Packungsdiagramm von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$.

pm) sind jeweils sehr ähnlich, während der Abstand Fe–P(4) (214,5(3) pm) zum apicalen Phosphoratom deutlich kleiner ist. Eine eingehendere Diskussion erfolgt weiter unten zusammen mit dem $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Ion.

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$. Die Strukturbestimmung erfolgte an einem Ein-

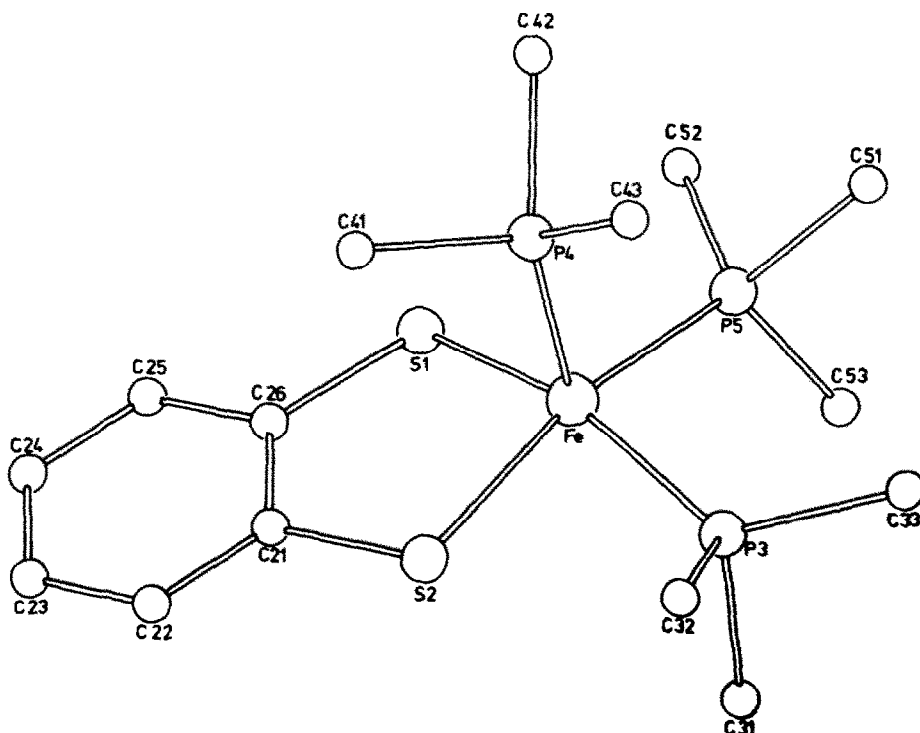


Fig. 2. Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4(\text{PMe}_3)_3]$.

TABELLE 1

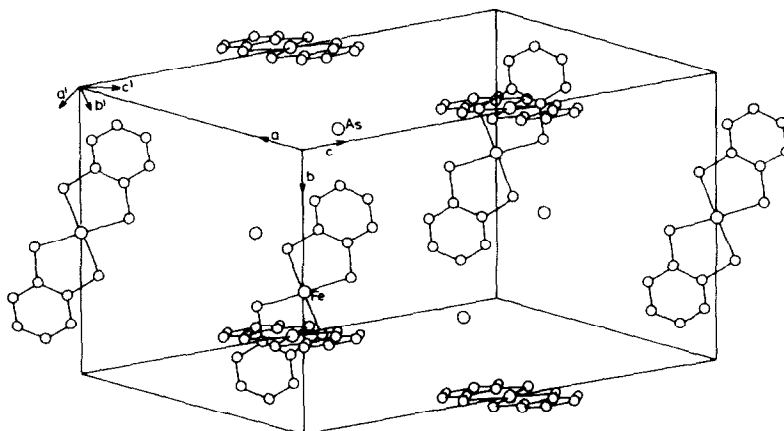
AUSGEWAHLTE ATOMABSTANDE UND WINKEL IN $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$

Abstände	(pm)	Winkel	(°)
Fe–S(1)	220.1(3)	S(2)–Fe–S(1)	88.2(1)
Fe–S(2)	220.8(3)	S(2)–Fe–P(3)	83.7(1)
Fe–P(3)	223.3(3)	S(1)–Fe–P(5)	89.3(1)
Fe–P(4)	214.5(3)	P(3)–Fe–P(5)	93.1(1)
Fe–P(5)	222.3(3)	S(2)–Fe–P(5)	161.8(1)
S(1)–C(26)	174.5(7)	S(1)–Fe–P(3)	161.2(1)
S(2)–C(21)	174.1(7)	S(1)–Fe–P(4)	94.1(1)
C(21)–C(26)	140.2(10)	S(2)–Fe–P(4)	100.5(1)
C(21)–C(22)	140.2(10)	P(3)–Fe–P(4)	104.0(1)
C(22)–C(23)	139.4(11)	P(5)–Fe–P(4)	97.6(1)
C(23)–C(24)	139.3(11)	Fe–S(2)–C(21)	107.2(2)
C(24)–C(25)	138.8(11)	Fe–S(1)–C(26)	106.9(2)
C(25)–C(26)	140.5(10)	S(2)–C(21)–C(26)	118.1(5)
P(4)–C(41)	183.2(8)	S(1)–C(26)–C(21)	119.0(5)
P(4)–C(42)	183.9(9)		
P(4)–C(43)	184.3(9)		

kristall, der bei der Synthese aus THF/MeOH erhalten wurde. Raumgruppe $P2_1/c$, T 298 K, a 1117.2(5), b 1492.9(8), c 1950(1) pm, β 129.83(3)°, V 2496 × 10⁶ pm³, Z = 2, μ 19 cm⁻¹; ω -scan, 1.8 ≤ ω ≤ 29.3° min⁻¹; von 3069 vermessenen unabhängigen Reflexen wurden 2437 ($I \geq 2\sigma$) zur Strukturbestimmung verwendet. Die Lösung (direkte Methoden) und Verfeinerung der Struktur erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL [15]. Wasserstoffatome wurden in den berechneten Lagen ohne Verfeinerung ihrer Parameter mitgeführt. Die Phenylringe der Ph₄As⁺-Gruppen wurden als "rigid groups" verfeinert. R_1 = 0.049; R_2 = 0.054.

Beschreibung und Diskussion der Struktur. Der Kristall von [As(C₆H₅)₄]₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] ist aus diskreten Kationen und Anionen aufgebaut (Fig. 3).

Das quadratisch koordinierte Fe-Zentrum der planaren Anionen liegt dabei auf

Fig. 3. Packungsdiagramm von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$.

einem kristallographischen Inversionszentrum. Figur 3 zeigt insbesondere, dass zwischen den Anionen keine direkten S–Fe–S-Wechselwirkungen bestehen, wie sie bei anderen Eisen-Dithiolat-Komplexen, z.B. $[\text{NBut}_4]_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ [16] oder $(\text{NBut}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]_2$ [17], gefunden wurden.

Der Gitteraufbau von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ lässt sich als eine stark verzerrte Variante des Antifluorit-Typs beschreiben: Die Anionen haben jeweils acht nächste Nachbarn (Fig. 4), die ein würfelförmiges Polyeder aufbauen; die Kationen haben vier nächste Nachbarn an den Ecken eines irregulären Tetraeders. Die As–Fe-Abstände liegen dabei zwischen 660 und 860 pm.

In Fig. 4 bringt die Zelle $a'b'c'$ diese Relation zum Antifluorit-Gitter zum Ausdruck. Die Eisenatome liegen auf den Flächenmitten dieser Zelle und die Arsenatome jeweils paarweise oberhalb und unterhalb der Ebene $Z = 1/4$, die sie in einem Gitter vom Antifluorit-Typ einnehmen würden.

Die $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Kationen weisen eine annähernd regulär tetraedrische Struktur auf. Tabelle 2 gibt die Atom-Numerierung und die wichtigsten Abstände sowie Winkel wieder.

Abstände und Winkel im $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Anion sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die mittleren Fe–S-Bindungsabstände von 222.6 pm im $\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^{2-}$ -Anion lassen sich sowohl mit denen aliphatischer Dithiolat-Komplexe wie auch typischer Dithiolen-Komplexe vergleichen. Die mittleren Fe–S-Abstände z.B. im "halben" Anion von $[\text{NBut}_4]_2\{[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2\}$ [16] bzw. $[\text{NBut}_4]_2\{[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]_2\}$ [17] betragen 224 bzw. 223 pm. Allerdings enthalten beide Komplexe Fe^{III} -Zentren in fünffacher Koordination. Die Fe–S-Abstände beim Übergang von Fe^{II} - zu analogen Fe^{III} -Komplexen müssen sich jedoch nicht nennenswert ändern, wenn gleichzeitig die Koordinationszahl wächst, wie an $(\text{NBut}_4)_2[\mu\text{-N}_2\text{H}_4(\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2)_2]$ [12] mit einem mittleren Fe–S-Abstand von 223.0 pm zu sehen ist.

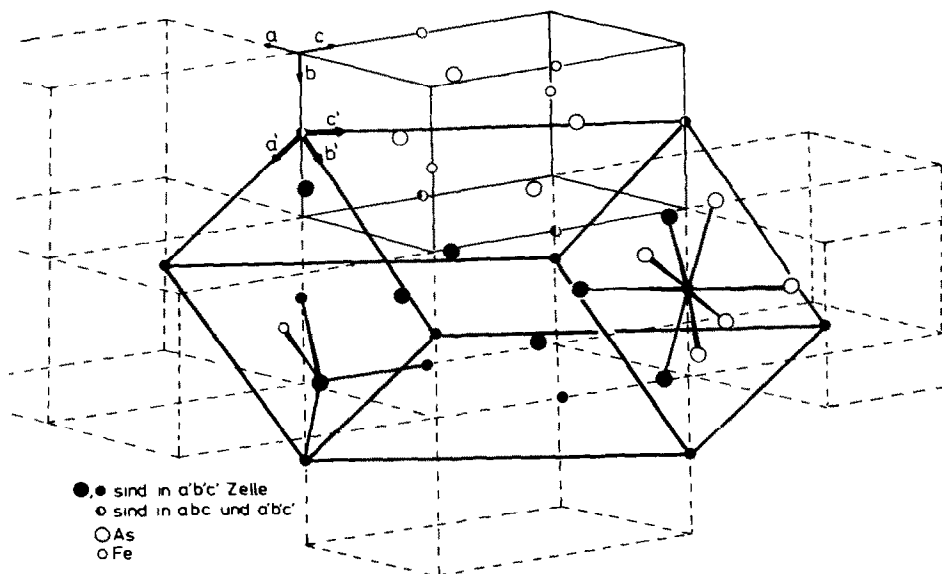
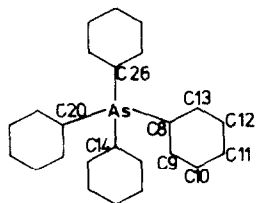


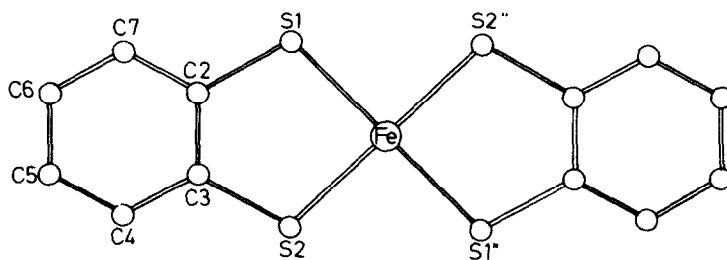
Fig. 4. Beziehung des Gitteraufbaus von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ zum Antifluorit-Gittertyp (Zelle $P21/c$: a, b, c ; Antifluorit-Typ-Zelle $a'b'c'$ mit $a' = a + b$; $b' = -a + b$; $c' = -a + c$). Grosse Kreise $\text{O} = \text{As}$, kleine Kreise $\text{o} = \text{Fe}$; ●, ● sind in Zelle $a'b'c'$, ○ sind in abc und $a'b'c'$.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE SOWIE -WINKEL IN $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ 

Abstände	(pm)	Winkel	(°)
As–C(8)	191.5(7)	C(8)–As–C(14)	106.0(4)
As–C(14)	192.2(8)	C(8)–As–C(26)	108.1(3)
As–C(20)	191.6(1.1)	C(20)–As–C(26)	110.6(4)
As–C(26)	191.2(7)	C(20)–As–C(14)	112.9(3)
C(8)–C(9)	137.5(1)		
C(9)–C(10)	137.4(1)		
C(10)–C(11)	138.2(2)		
C(11)–C(12)	136.4(1)		
C(12)–C(13)	138.5(1)		
C(13)–C(8)	138.7(1)		

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IM $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -ION

Abstände	(pm)	Winkel	(°)
Fe–S(1)	223.3(3)	S–Fe–S	89.6(1)
Fe–S(2)	221.9(2)	S(1)–Fe–S(1'')	180.0(0)
Fe–S(1'')	221.9(2)	S(2)–Fe–S(1'')	90.4(1)
Fe–S(2'')	223.3(3)	Fe–S(1)–C(2)	105.3(4)
S(1)–C(2)	176.8(6)	Fe–S(2)–C(3)	106.0(3)
S(2)–C(3)	175.8(9)	S(1)–C(2)–C(3)	119.6(6)
C(2)–C(3)	139.9(15)	S(2)–C(3)–C(2)	119.5(5)
C(3)–C(4)	140.5(9)	C(2)–C(3)–C(4)	119.3(8)
C(4)–C(5)	137.8(14)	C(3)–C(2)–C(7)	119.1(6)
C(5)–C(6)	136.6(17)	C(2)–C(7)–C(6)	120.1(7)
C(6)–C(7)	139.5(10)	C(5)–C(6)–C(7)	120.8(1.0)
C(7)–C(2)	139.6(13)	C(4)–C(5)–C(6)	119.8(7)
		C(3)–C(4)–C(5)	120.8(1.0)

Inwieweit sich aus den Fe–S- bzw. C–S-Bindungsabständen folgern lässt, ob der $C_6H_4S_2$ -Ligand als "normaler" Dithiolat- oder eher als Dithioke-ton-Ligand zu bezeichnen ist, muss unseres Erachtens offen bleiben. Diese Abstände überstreichen in vergleichbaren Fe-Komplexen in Abhängigkeit von der Koordinationszahl und Oxidationsstufe einen weiten Bereich, wie z.B. allein an den mittleren Fe–S-Abständen in $[Fe(S_2C_6H_4)_2(PMe_3)_3]$ (220.5 pm), $(NBut_4)_2[Fe[S_2C_2(CN)_2]_2]$ [17] (223.0 pm), $(NEt_4)_2[Fe(NO)\{S_2C_2(CN)_2\}_2]$ (227.0 pm) [18], $[Fe(CO)_2(CH_3SC_6H_4S)_2]$ (229.6 pm) [19] sowie $(PPh_4)_2[Fe(SC_6H_5)_4]$ [13] (235.5 pm) zu sehen ist. Insofern lassen sich die mittleren Fe–S- sowie C–S-Abstände in $[Fe(S_2C_6H_4)_2(PMe_3)_3]$ von 220.5 bzw. 174.3 pm durchaus noch mit einer Dithioke-ton-Form des $C_6H_4S_2$ -Liganden vereinbaren; mittlere Werte von z.B. 217.5 bzw. 172.9 pm in $[Fe\{S_2C(COMe)C(C_6H_4NO_2)\}CO\{P(OMe)_3\}_2]$ [20] werden in diesem Sinne diskutiert, ebenso wie die S–C-Abstände (172.7 pm) in $Mo(S_2C_6H_4)_3$ [21]. Gerade in letzterem Komplex kann die Abwinkelung der C_6H_4 -Ringe aus der MoS_2 -Ebene aber als Indiz dafür gewertet werden, dass die S-Atome eine Hybridisierung zwischen sp^2 und sp^3 aufweisen, also auch normalen Thiolat-Charakter besitzen [22].

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Zeiss IR-Spektrometer IMR 16, JEOL 1H -NMR-Spektrometer JNM-PMX 60, Varian MAT Massenspektrometer 212. Magnetische Momente wurden auf einer Gouy-Waage bestimmt. Die Ausgangssubstanzen wurden nach loc. cit. dargestellt: $C_6H_4(SH)_2$ [23], PMe_3 [24].

Synthese von $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_3]$

1.1 g (7.7 mmol) *o*-Benzoldithiol in 25 ml THF werden bei $-60^\circ C$ mit 15.4 mmol BuLi (9.6 ml einer 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan) metalliert, auf RT erwärmt, mit 1.53 g (7.7 mmol) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ versetzt, 2 h bei RT gerührt, mit 7 ml (96 mmol) PMe_3 versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, von ungelöstem LiCl abfiltriert und erneut zur Trockne abgezogen. Der grünelbe Rückstand wird mit 350 ml Et_2O gerührt und die Et_2O -Lösung filtriert. Bei $-24^\circ C$ fallen schwarze Kristallnadeln und ein braunes Pulver aus, die abgetrennt und aus MeOH ($35/-24^\circ C$) umkristallisiert werden. Man erhält in schwarzen Kristallnadeln 1.5 g $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_3]$ (46% d. Th. bez. auf *o*-Benzoldithiol).

Elementaranalyse: Gef.: C, 42.79; H, 7.86, Molmasse: 424. (FD-massenspektroskopisch). $C_{15}H_{31}P_3S_2Fe$ (424.27) ber.: C, 42.46; H, 7.37%.

Synthese von $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_2CO]_2$

255 mg (0.6 mmol) $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_3]$ in 15 ml THF werden mit genau 13 ml (0.6 mmol) CO 1.5 h bei RT gerührt. Anschliessend zieht man die rotbraune Lösung zur Trockne ab und löst den braunen Rückstand in 60 ml Et_2O . Bei Kühlung der Et_2O -Lösung auf $-30^\circ C$ fällt braunes, kristallines $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_2CO]_2$ aus. Ausbeute: 190 mg = 84% d. Th. bezogen auf $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_3]$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 41.73; H, 6.11. Molmasse: 752 (FD-massenspektroskopisch). $C_{26}H_{44}O_2S_4P_4Fe_2$ (752.41) ber.: C, 41.50; H, 5.89%.

Umsetzung von $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_3]$ zu $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_2(CO)_2]$

Durch eine Lösung aus 200 mg (0.5 mmol) $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_3]$ in 10 ml THF wird 10 min CO geleitet. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile und Trocknen in HV erhält man in roten Kristallen ca. 190 mg $[Fe(S_2C_6H_4)(PMe_3)_2(CO)_2]$, das IR- und 1H -NMR-spektroskopisch identifiziert wird.

Synthese von $(AsPh_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$

320 mg (1.61 mmol) feinpulverisiertes $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ werden mit 470 mg (3.22 mmol) $Li_2S_2C_6H_4$ in 20 ml THF (erhalten aus 457 mg = 3.22 mmol $C_6H_4(SH)_2$ und 4 ml 1.6 M LiC_4H_9 -Hexanlösung) bei 20°C versetzt und 20 min gerührt. Die tiefrote Lösung wird filtriert und mit einer Lösung von 1.52 g (3.22 mmol) $AsPh_4Cl$ in 15 ml MeOH überschichtet. Es kristallisieren tiefbraune, nadel- bis keilförmige Kristalle aus, die abfiltriert und mehrfach mit kleinen Portionen CH_3CN gewaschen werden, bis die Waschlösung farblos erscheint. Nach weiterem Waschen mit 3×10 ml THF und 8 h Trocknen im HV erhält man 990 mg $(AsPh_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2] = 56\%$ d. Th. bezogen auf $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 65.31; H, 4.64. $C_{60}H_{48}As_2FeS_4$ (1102.98) ber.: C, 65.34; H, 4.39%.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – sowie durch eine Spende der Dr. Otto Röhm Stiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Literatur

- 1 D. Sellmann und U. Kleine-Kleffmann, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 315.
- 2 D. Sellmann und E. Unger, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1096.
- 3 D. Sellmann, H.E. Jonk, H.R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 171.
- 4 R. Williams, E. Billig, S.I. Shupack und H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 43.
- 5 J.A. McCleverty, N.M. Atherton, N.G. Conelly und C.J. Winscom, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2242.
- 6 J.A. McCleverty, N.M. Atherton, J. Locke, E.J. Wharton und C.J. Winscom, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6082.
- 7 C.C. McDonald, W.D. Phillips und H.F. Mower, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3319.
- 8 R. Eisenberg, Z. Dori, H.B. Gray und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 741.
- 9 Vergl. dazu (a) R. Eisenberg, *Progr. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 295; (b) R.P. Burns und C.A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 22 (1979), 303–348; auf S. 318 wird z.B. bemerkt: "The pure dithiolenes of iron and cobalt are normally dimeric, with the metal atom in a five coordinate environment".
- 10 Vergl. dazu J.A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.*, 10 (1968) 49.
- 11 W.C. Hamilton und I. Bernal, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2003.
- 12 D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Huttner und A. Frank, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1341.
- 13 (a) D.G. Holah und D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6917; (b) D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baenziger, D.G. Holah, A. Kostikas, A. Simopoulos und V. Petrouleas, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5721; D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baenziger, C. Murphy, D.G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos und A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3350.

- 14 E. Böhlen, Dissert. Universität Erlangen 1982.
- 15 SHELXTL, Programmsystem von Prog. Dr. G. M. Sheldrick Göttingen, Revision 1981.
- 16 M.R. Snow und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 249.
- 17 W.C. Hamilton und I. Bernal, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2003.
- 18 A. Sequeira und I. Bernal, zitiert in R. Eisenberg, *Progr. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 295.
- 19 D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger und K.H. Claus, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 961.
- 20 A.J. Carty, D.M. Dixneuf, A. Gorgues, F. Hartstock, H. Le Bozec, N.J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3929.
- 21 M. Cowie und M.J. Bennet, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1584.
- 22 Vergl. dazu auch G.N. Schrauzer und V.P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966).
- 23 J. Degani und R. Fochi, *Synthesis*, 7 (1976) 471.
- 24 W. Wolfsberger und H. Schmidbauer, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 4 (1974) 149.