

ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

XXI *. THIOLATO-AMIN-KOMPLEXE VON EISEN(II) UND MOLYBDÄN(II) MIT [M(SNNS)]-EINHEITEN UND CO-, PMe_3 -, NO- SOWIE N_2H_4 -KOLIGANDEN (SNNS = $(\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{S})^{2-}$, R = H, CH_3)

DIETER SELLMANN * und ULRICH REINEKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstr. 1, 8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. April 1986)

Summary

Iron(II) and molybdenum(II) complexes with the tetradentate thiolate amine ligands bmae^{2-} and bmab^{2-} respectively have been synthesized in order to compare their properties with the isoelectronic complexes containing the tetradentate thiolate-thioether ligand dttd^{2-} [bmae^{2-} = 1,2-bis(2-mercaptoanilino)ethane(−2); bmab^{2-} = 2,3-bis(2-mercaptoanilino)butane(−2); dttd^{2-} = 2,3;8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecane(−2)]. The reaction of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with bmae-Na_2 and CO in MeOH at ambient temperatures yields $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$; by analogous procedures $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmab}]$ and $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$ are obtained. Heating as well as UV irradiation of $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ in solution lead to reversible CO elimination and the formation of $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ respectively; in the presence of PMe_3 , the complex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$ forms. The same reactions are observed with the $[\text{Fe}(\text{bmab})]$ complexes. The coordinatively unsaturated $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ is accessible by several methods, for example by the facile NaBH_4 reduction of the Schiff base complex $[\text{Fe}(\text{gma})]$, [gma^{2-} = glyoxal-bis(2-mercaptoanile)(−2)]; from $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ the free ligand bmae-H_2 is obtained by hydrolysis with NaOH/DMF or HCl/THF . Although $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ is only poorly soluble in all common solvents, suspensions of it react rapidly with CO and PMe_3 yielding the corresponding complexes. With N_2H_4 and NO respectively $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{bmae}]$ and the paramagnetic $[\text{Fe}(\text{NO})\text{bmae}]$ (μ_{eff} 1.71 B.M.) are obtained. In contrast to the reduction labile $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ fragment the $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ unit is stable even against strongly reducing agents e.g. Na in liquid ammonia. Until now only $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{bmae}]$ was obtained as an example of a low oxidation state $[\text{Mo}(\text{bmae})]$ complex, from the reaction of $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ with bmae-Na_2 . All compounds were characterized spectroscopically as well as by elemental analysis.

* Für XX. Mitteilung siehe Ref. 1.

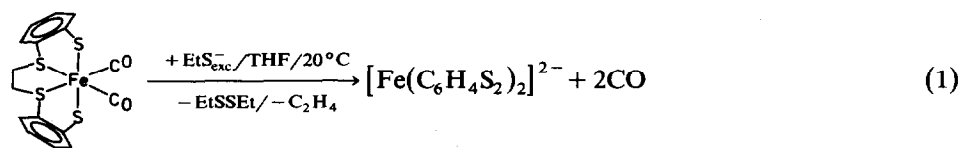
Zusammenfassung

Es wurden Eisen(II)- sowie Molybdän(II)-Komplexe mit den vierzähligen Thiolatamin-liganden bmae^{2-} bzw. bmab^{2-} synthetisiert, um ihre Eigenschaften mit den isoelektronischen Komplexen vergleichen zu können, die den vierzähligen Thiolat-thioether-liganden dttd^{2-} enthalten [bmae^{2-} = 1,2-Bis(2-mercaptoanilino)ethan(-2); bmab^{2-} = 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)butan(-2); dttd^{2-} = 2,3;8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2)]. Die Umsetzung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit bmae-Na_2 und CO in MeOH bei RT liefert $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$; in analoger Weise werden $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmab}]$ und $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$ erhalten. Erhitzen wie auch UV-Bestrahlung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ in Lösung führen zur reversiblen CO-Ab-spaltung unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{bmae})]$; in Gegenwart von PMe_3 bildet sich $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$. Praktisch gleiche Reaktionen werden mit den $[\text{Fe}(\text{bmab})]$ -Komplexen beobachtet. Das koordinativ ungesättigte $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ wird bequem und praktisch quantitativ u.a. durch NaBH_4 -Reduktion des Schiffbase-Komplexes $[\text{Fe}(\text{gma})]$ erhalten, [gma^{2-} = Glyoxal-bis(2-mercaptoanil)(-2)]; mit NaOH/DMF wie HCl/THF lässt sich daraus der freie Ligand bmae-H_2 abspalten. $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich, dennoch reagieren die Suspensionen rasch mit CO und PMe_3 unter Bildung der entsprechenden Komplexe. Mit N_2H_4 bzw. NO werden $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{bmae}]$ bzw. das paramagnetische $[\text{FeNO}(\text{bmae})]$ (μ_{eff} 1.71 B.M.) erhalten. Im Gegensatz zu dem reduktionslabilen $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ -Fragment ist das $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ -Gerüst stabil auch gegenüber starken Reduktionsmitteln wie Na in flüssigem Ammoniak. Als niedrigwertiger Mo-Komplex wurde bisher ausschliesslich $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ aus $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ und bmae-Na_2 erhalten. Alle Komplexe werden spektroskopisch sowie durch Elementaranalysen charakterisiert.

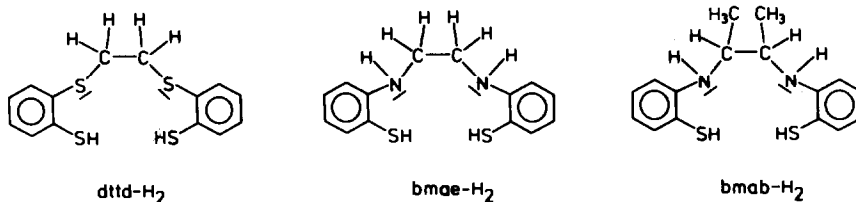
Einleitung

Eisen und Molybdän sind essentielle Metalle für Elektronentransfer-Enzyme und Oxidoreduktasen wie z.B. Ferredoxine oder Nitrogenasen, wobei Schwefelverbindungen wie S^{2-} und RS^- wahrscheinlich überwiegend als Liganden dieser Metalle fungieren [2,3]. EXAFS-Untersuchungen haben in jüngerer Zeit Hinweise dafür geliefert, dass in Nitrogenase zusätzlich auch Amin-Stickstoff und Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre vorhanden sind [4].

Auf der Suche nach Modellverbindungen für solche Enzyme untersuchen wir die chemischen Eigenschaften von schwefelkoordinierten Metallzentren und haben dabei kürzlich gefunden, dass der vierzählige Thiolat-thioether-Ligand dttd^{2-} (dttd-H_2 = 2,3; 8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan) in $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{dttd}]$ - bzw. $[\text{Mo}^{\text{II}}\text{dttd}]$ -Komplexen bei Substitutions-Redoxreaktionen unter sehr milden Bedingungen desalkyliert und in zwei Benzoldithiolatliganden gespalten werden kann [5], z.B. gemäss Gl. 1:



Ähnliche Reaktionen treten auch bei photochemischen Umsetzungen auf [6]. Diese Ergebnisse sowie die EXAFS-Befunde mit Nitrogenase haben uns veranlasst, in unsere Untersuchungen die zum dttd-Liganden isoelektronischen Thiolat-amin-Verbindungen bmae^{2-} und bmab^{2-} ($\text{bmae-H}_2 = 1,2\text{-Bis}(2\text{-mercaptoanilino})\text{ethan}$; $\text{bmab-H}_2 = 2,3\text{-Bis}(2\text{-mercaptoanilino})\text{butan}$) einzubeziehen.

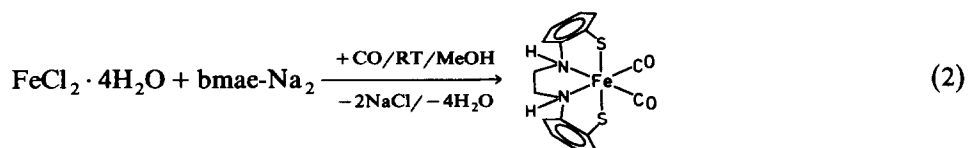


Wir erwarteten dabei, dass die bmae- bzw. bmab- Komplexe mit CO, PMe_3 und anderen kleinen Molekülen die gleichen Reaktionen wie die analogen dttd-Komplexe eingehen, bei der Umsetzung mit Reduktionsmitteln jedoch wegen der grösseren Stabilität von N–C-Bindungen keine C_2H_4 -Abspaltungen an den $\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}$ -Brücken erleiden.

Komplexe der erstmals von Corbin und Work beschriebenen [7] bmae-H_2 - bzw. bmab-H_2 -Liganden wurden bisher lediglich von Zn^{II} [7] sowie Mo^{V} - und Mo^{VI} [8,9] beschrieben. Wir haben kürzlich Ru^{II} -Komplexe [1] und nunmehr auch Fe^{II} - und Mo^{II} -Komplexe davon erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Der Dicarboxylkomplex $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ bildet sich gemäss Gl. 2, wenn man in eine MeOH-Lösung von bmae-Na_2 eine Lösung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in MeOH unter gleichzeitigem Einleiten von CO zutropft.



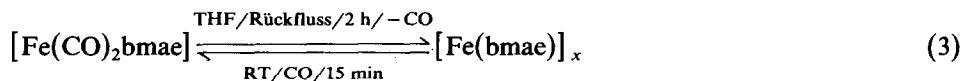
$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ fällt dabei aus der Reaktionslösung analysenrein in feinen, hellroten Nadeln aus; es weist im KBr-IR-Spektrum als charakteristische Absorptionen zwei intensive $\nu(\text{CO})$ - ($2030/1965 \text{ cm}^{-1}$) sowie eine starke $\nu(\text{NH})$ -Bande (3095 cm^{-1}) auf (vergl. Tab. 1).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$ werden die Protonen der C_2H_4 -Brücke als Multipllett bei 2.6–3.3 ppm und die aromatischen Protonen als Multipllett bei 6.8–7.4 ppm beobachtet; ein breites Signal bei 7.9 ppm lässt sich den NH-Protonen zuordnen, wobei offenbleiben muss, ob diese grosse Tieffeldverschiebung auf eine Acidität der Amin-Wasserstoffatome oder andere Effekte zurückzuführen ist. Diese Tieffeldverschiebung wurde bereits bei den Mo^{V} - und Mo^{VI} -Komplexen beobachtet und dort plausibel auf die Acidifizierung der NH-Gruppen durch die Mo-Zentren zurückgeführt [8,9]. Die grossen NH-Verschiebungen treten auch bei $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ [1] sowie $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{bmae}]$ auf (s. Tab. 1) und könnten hier eventuell auf einer Acidifizierung der NH-Protonen durch die σ - π -Liganden CO bzw. NO beruhen,

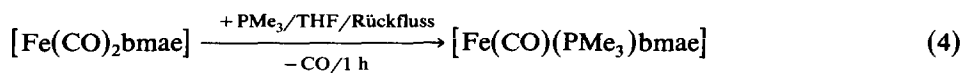
denn in dem analogen $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$ (s.u.) werden die NH-Protonen bei ~ 5 ppm beobachtet.

Im FD-Massenspektrum erscheint das Molekölion von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ bei $m/e = 386$; zusätzlich treten Fragmentionen wie $[M^+ - \text{CO}]$ und $[M^+ - 2\text{CO}]$ bei $m/e = 358$ bzw. 330 auf.

$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ ist in festem Zustand luftstabil, in Lösung wird es durch Luft langsam zu tiefdunkelblauen Produkten oxidiert. Die beiden CO-Liganden lassen sich thermisch in siedendem THF gemäss Gl. 3 reversibel abspalten.



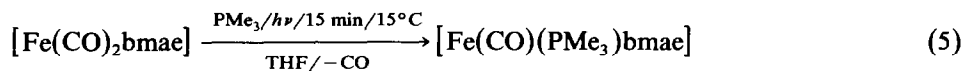
$[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ fällt dabei als beigebrauner Feststoff aus; durch Einleiten von CO erhält man wieder die rote Lösung des Dicarbonylkomplexes. Beim Erhitzen von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ in Gegenwart von PMe_3 bildet sich gemäss Gl. 4 $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$; die Substitution des zweiten CO-Liganden wird auch mit einem Überschuss an PMe_3 nicht beobachtet.



Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei langsam von tiefrot nach grün und $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$ lässt sich anschliessend mit Petrolether ausfällen. Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch anhand der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ ($2025/1970 \text{ cm}^{-1}$) bzw. $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$ (1925 cm^{-1}) verfolgt werden.

Führt man die Reaktion nach Gl. 4 nicht in THF, sondern heterogen in MeOH durch, worin $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ nahezu unlöslich ist, fällt das Produkt direkt in analysenreinen roten Kristallen aus.

Da sich mit PMe_3 thermisch in $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ nur ein CO-Ligand substituieren liess, wurde auch die photochemische Substitution untersucht. Bei UV-Bestrahlung wird gemäss Gl. 5 ebenfalls nur ein CO-Ligand rasch substituiert;



Durch den PMe_3 -Liganden wird die Bindung des verbliebenen CO-Liganden auf das Fe-Zentrum offensichtlich sehr stabilisiert; die Abspaltung des zweiten CO-Liganden ist daher erst bei sehr langer Bestrahlungszeit von über 4 h zu beobachten (Fig. 1).

PPh_3 -Liganden in PPh_3 -Komplexen weisen häufig gute Austrittseigenschaften auf. Aus diesem Grund war auch $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{bmae}]$ für uns von Interesse. Während bei Ruthenium sowohl $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{bmae}]$ wie auch $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{bmae}]$ sehr stabil sind, konnten wir solche PPh_3 -Komplexe von Eisen bislang nicht erhalten [10]. Bei UV-Bestrahlung einer THF-Lösung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ in Gegenwart von PPh_3 ist zwar ein Produkt zu erhalten, das sich IR-spektroskopisch mit $[\text{Fe}(\text{CO})\text{PPh}_3(\text{bmae})]$ vereinbaren lässt, die Reaktion erfolgt jedoch äusserst schleppend erst im Verlauf von 2–3 h unter Bildung zahlreicher Nebenprodukte, die eine Reindarstellung von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{bmae}]$ bislang verhinderten.

$[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$, das aus $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ praktisch nicht erhalten werden kann,

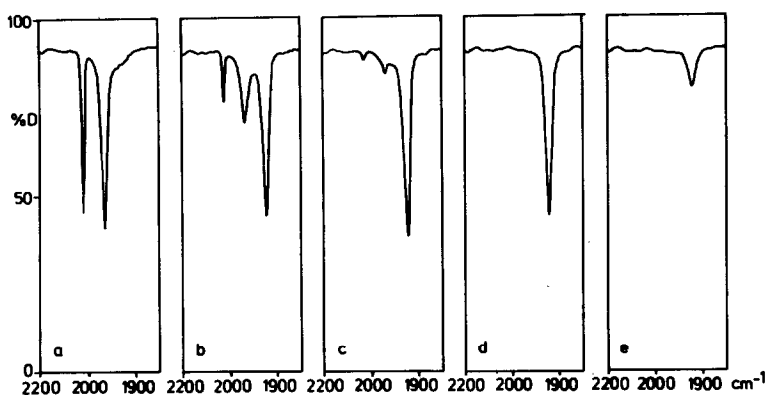
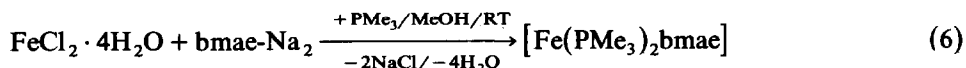
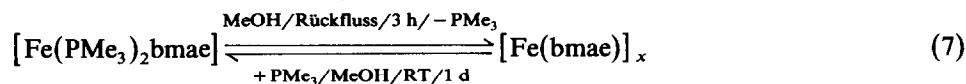


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren von (a) $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}] + \text{PMe}_3$ in THF, (b) nach 5 min, (c) nach 10 min, (d) nach 20 min und (e) nach 4 h UV-Bestrahlung bei 15°C .

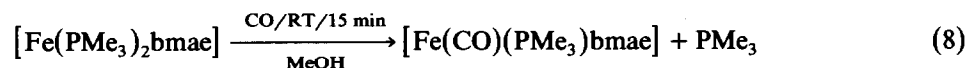
bildet sich rasch bei der Direktsynthese nach Gl. 6:



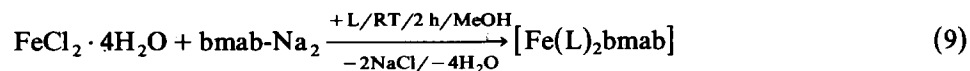
Wenn man $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in MeOH zu einer MeOH-Lösung von bmae-Na_2 und einem Überschuss an PMe_3 gibt, fällt $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$ sofort als grüner, mikrokristalliner Feststoff aus. $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$ ist gut löslich in CH_2Cl_2 und THF. Die PMe_3 -Liganden können durch mehrstündiges Erhitzen in MeOH gemäss Gl. 7 reversibel abgespalten werden.



Mit CO wird gemäss Gl. 8 nur ein Phosphinligand substituiert; auch bei längerem CO-Einleiten von über 2 h wird keine Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ beobachtet.



Die Komplexe des Liganden bmab-H_2 wurden synthetisiert, um den Einfluss der Methylgruppen auf Reaktivität und Löslichkeit zu untersuchen. $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmab}]$ und $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$ werden analog zu den entsprechenden bmae -Komplexen nach Gl. 9 erhalten.

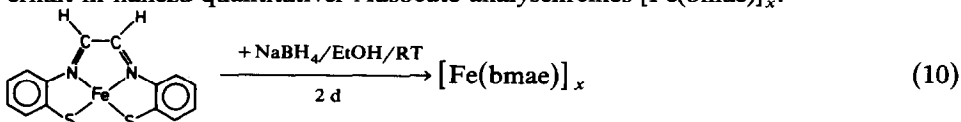


(L = CO, PMe_3)

$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmab}]$ bildet sich beim Einleiten von CO in eine methanolische Suspension von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$. Entsprechend unseren Erwartungen erwiesen sich die bmab -Komplexe im Vergleich zu den bmae -Komplexen als besser löslich in nahezu allen Lösungsmitteln, überraschenderweise sind sie jedoch auch reaktiver als die bmae -Komplexe. Während aus $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$ erst nach mehreren Stunden in siedendem MeOH die beiden PMe_3 -Liganden abgespalten werden (Gl. 6), bildet

sich beige-gelbes $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ schon beim Einengen einer methanolischen Suspension von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$ bei Raumtemperatur oder bei kurzem Erwärmen; beim Umkristallisieren von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$ muss man daher PMe_3 der Lösung zusetzen. In $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmab}]$ und vor allem in $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmab}]$ sind die Koliganden vergleichsweise fest gebunden.

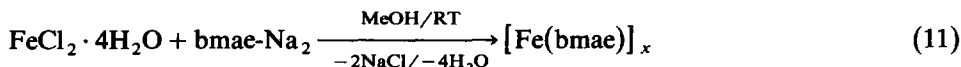
Um den Umweg über die von Corbin und Work [7] beschriebenen Zinkkomplexe zu vermeiden, haben wir auch versucht, den bmae- bzw. den bmab-Liganden direkt am Fe-Zentrum zu synthetisieren. Bei der Reaktion des Schiffbasenkomplexes $[\text{Fe}(\text{gma})]$ [11] [$\text{gma-H}_2 = \text{Glyoxalbis}(2\text{-mercaptanoanil})$] mit NaBH_4 nach Gl. 10 färbt sich die zunächst schwarze Suspension innerhalb von 2 d goldgelb, und man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute analysenreines $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$.



$[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ ist ausserordentlich oxidationsempfindlich und verfärbt sich bei Luftzutritt sowohl im festen als auch im suspendierten Zustand sofort nach dunkelblau. Die Nuklearität von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ liess sich bislang nicht bestimmen; das FD-Massenspektrum von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ weist Signale bei $m/e = 660$ und $m/e = 330$ auf, die sich den zweikernigen $[\text{Fe}(\text{bmae})]_2^+$ - sowie einkernigen $[\text{Fe}(\text{bmae})]^+$ -Ionen zuordnen lassen. Zusätzlich sind noch deutlich Fragmentationen bei $m/e = 660$ bis 652 zu beobachten, die wahrscheinlich durch H-Abspaltung aus $[\text{Fe}(\text{bmae})]_2^+$ entstehen.

$[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ weist ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} 5.12$ B.M. (Gouy-Waage, 295 K) auf, das typisch für Fe^{II} -high spin-Zentren ist; einen ähnlichen Wert von 4.74 B.M. weist der Cysteinato-Komplex $[\text{Fe}(\text{cys})_2]$ auf [12], wogegen der naheverwandte, röntgenstrukturanalytisch charakterisierte zweikernige Komplex $[\text{Fe}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2]$ nur ein $\mu_{\text{eff}} 3.4$ B.M. besitzt [13].

$[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ entsteht auch nach Gl. 11:



Es ist sowohl säure- als auch baselabil: Mit NaOH in DMF ebenso wie mit HCl in THF wird der Ligand von Fe-Zentrum abgespalten. Besonders die saure Hydrolyse in THF gemäss Gl. 12 stellt einen relativ bequemen Zugang zu dem freien bmae- H_2 dar:



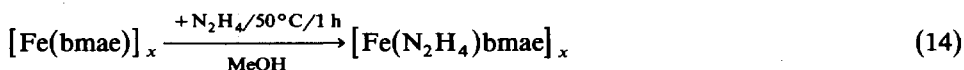
Dieser Weg liess sich bisher nicht auf die Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ bzw. bmab-H_2 übertragen. Der Schiffbase-Komplex $[\text{Fe}(\text{dma})]_x$, [$\text{dma-H}_2 = \text{Diacetyl-bis}(2\text{-mercaptoanil})$], wird zwar analog zu Gl. 9 als schwarzer, mikrokristalliner Feststoff in guten Ausbeuten erhalten, die Hydrierung mit NaBH_4 in EtOH zu $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ lieferte bislang aber nur geringe Mengen an schwer zu reinigendem Produkt.

Die goldgelben MeOH-Suspensionen von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ reagieren mit CO und PMe_3 nach Gl. 13 zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$



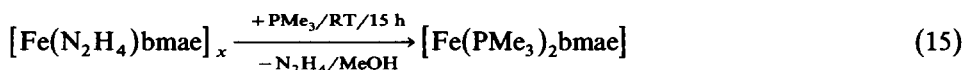
(L = CO, PMe_3)

Mit einem Überschuss von Hydrazin erhält man nach Gl. 14 aus dem suspendierten $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ einen farblosen Feststoff, der praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen

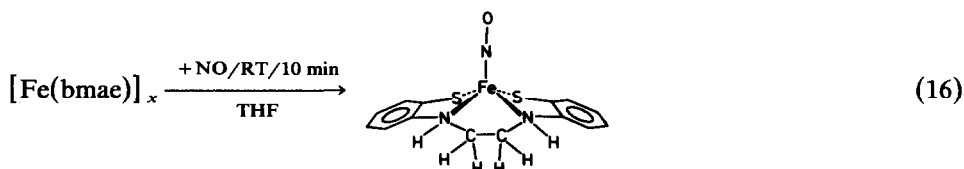


Lösungsmitteln ist. Elementaranalytisch lässt er sich als $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{bmae}]_x$ charakterisieren, die N_2H_4 -Einheit ist auch anhand der $\delta(\text{NH})$ -Banden bei 1585 und 1575 cm^{-1} im KBr-Ir-Spektrum zu erkennen.

$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{bmae}]_x$ ist sehr oxidationsempfindlich und verfärbt sich an Luft rasch blau; mit PMe_3 wird das N_2H_4 vollständig substituiert.



$[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ reagiert auch mit NO. Bei der Reaktion nach Gl. 16 löst sich das zunächst nur suspendierte $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ rasch auf und es entsteht eine tiefrote

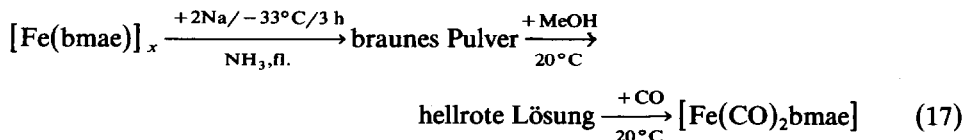


Lösung, deren IR-Spektrum drei starke Banden unterschiedlicher Intensität bei 1770, 1745 und 1720 cm^{-1} aufweist. Mit Petrolether lässt sich aus der Lösung anschliessend rotviolettes $[\text{Fe}(\text{NO})\text{bmae}]$ ausfällen, das in Lösung wie in KBr nur eine $\nu(\text{NO})$ -IR-Bande bei 1745 (in THF) bzw. 1730 cm^{-1} (in KBr) aufweist. $[\text{Fe}(\text{NO})\text{bmae}]$ ist paramagnetisch und weist ein μ_{eff} 1.71 B.M. (Gouy-Waage, 295 K) auf. Im FD-Massenspektrum treten bei $m/e = 360$ das Molekülion und bei $m/e = 330$ das $[\text{Fe}(\text{bmae})]^+$ -Ion auf. Die spektroskopischen Daten sowie der Magnetismus lassen sich mit der in Gl. 16 angedeuteten Struktur vereinbaren, wonach $[\text{Fe}(\text{NO})\text{bmae}]$ einen ähnlichen Bau besitzt wie z.B. $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ [14].

Bei der Reaktion nach Gl. 16 beginnt sich die Lösung bei längerem Einleiten von NO zu trüben, und es fällt ein gelber Feststoff aus, der elementaranalytisch und IR-spektroskopisch als der zum Disulfid $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2]_x$ oxidierte bmae-Ligand identifiziert wurde. Die Oxidation des Liganden tritt noch stärker bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit NOPF_6 in CH_3CN bei 50°C ein; $[\text{Fe}(\text{NO})\text{bmae}]$ bildet sich dabei nur in geringer Menge. Eine Reaktion von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit PPh_3 , NaSEt oder NEt_4N_3 in MeOH liess sich bislang nicht erreichen.

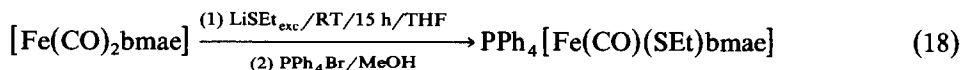
Gegenüber CO und PMe_3 weist die $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ -Einheit weitgehend die gleiche Reaktivität auf wie die $[\text{Fe}(\text{dtd})]$ -Einheit. Von besonderem Interesse für uns war daher die Frage, ob das $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ -Gerüst gegenüber Reduktionsmitteln stabil ist.

Wenn man $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ in flüssigem NH_3 suspendiert und nach Gl. 17



portionsweise mit Natrium versetzt, entfärbt sich die jeweils primär gebildete, blaue NH_3 -Suspension jedesmal rasch. Nach dem Abdampfen des NH_3 erhält man ein

braunes Pulver, das mit MeOH eine hellrote Lösung ergibt. Aus dieser hellroten Lösung scheidet sich beim Stehenlassen innerhalb von 3 d goldgelbes $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ aus; beim Einleiten von CO erhält man fast quantitativ $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$. Diese Beobachtungen zeigen, dass im Gegensatz zu den $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ -Komplexen das Ligandensystem des $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ -Fragments also praktisch reduktionsstabil ist. Dies zeigt sich auch bei der Reaktion nach Gl. 18, bei der keine Spaltung des bmae-Liganden,



sondern CO-Substitution eintritt, wobei neben bislang nicht näher identifizierten Produkten $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{CO})(\text{SEt})\text{bmae}]$ ($\nu(\text{CO})$ 1930 cm^{-1}) entsteht, das elementaranalytisch sowie IR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Die anderen gebildeten Produkte ergeben mit CO wieder $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$, was den Erhalt des bmae-Liganden belegt.

Die leichte Spaltung des dttd-Liganden bei der Umsetzung mit $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$ [15] unter Bildung von Mo^{IV} -Benzoldithiolato-Komplexen liess uns die Reaktion

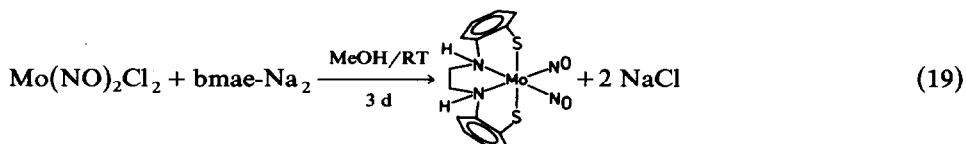
TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER bmae- UND bmab-KOMPLEXE

Komplex	IR (in KBr) (ν in cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm)
$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$	$\nu(\text{CO})$ 2030 1965 $\nu(\text{NH})$ 3095	2.6–3.3 (4, m, C_2H_4) ^a 6.8–7.4 (8, m, C_6H_4) 7.9 (2, NH)
$[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$	$\nu(\text{NH})$ 3200	1.25 (18, breit, PMe_3) ^b 2.8 und 3.4 (4, m, C_2H_4) 5.1 (2, breit, NH) 6.7–7.5 (8, m, C_6H_4)
$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$	$\nu(\text{CO})$ 1920 $\nu(\text{NH})$ 3100	1.35 (9, d, PMe_3) ^{b,c} 2.9 und 3.5 (4, breit, C_2H_4) 4.7–5.9 (2, breit NH) 6.7–7.55 (8, m, C_6H_4)
$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmab}]$	$\nu(\text{CO})$ 2025 1970 $\nu(\text{NH})$ 3155	1.3 (6, m, CH_3) ^b 3.4 (2, m, C_2H_2) 4.8 (2, NH) 6.8–7.45 (8, m, C_6H_4)
$[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$	$\nu(\text{NH})$ 3195	1.05–1.6 (24, m, $\text{PMe}_3 + \text{CH}_3$) ^b 3.25 (2, m, C_2H_2) 4.45 und 4.6 (2, breit, NH) 6.7–7.5 (8, m, C_6H_4)
$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmab}]$	$\nu(\text{CO})$ 1925 $\nu(\text{NH})$ 3165	0.95–1.3 (15, m, $\text{PMe}_3 + \text{CH}_3$) ^a 3.1 (2, m, C_2H_2) 6.7–7.5 (10, m, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{NH}$)
$[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{bmae}]$	$\nu(\text{NO})$ 1770 1655 $\nu(\text{NH})$ 3065	2.85–3.35 (4, m, C_2H_4) ^a 6.9–7.35 (8, m, C_6H_4) 7.9 (2, NH)

^a In $\text{DMSO}-d_6$. ^b In CD_2Cl_2 . ^c $J(\text{PCH}_3)$ 9 Hz; m = Multiplett, d = Dublett.

von bmae^{2-} bzw. bmab^{2-} auch mit diesem Komplex untersuchen. Wir konnten dabei bislang jedoch keine analysenreinen Produkte isolieren, ebensowenig wie mit $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_2]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ oder $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$. Hingegen bildet sich mit $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ nach Gl. 19 der zu $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dtttd}]$ isoelektronische bmae -Komplex:



Aus der tiefroten Lösung fällt dabei $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{bmae}]$ langsam als orangefarbenes Pulver aus, das nur in DMSO gut löslich ist. Es weist im KBr-IR-Spektrum zwei charakteristische $\nu(\text{NO})$ -Banden bei 1770 und 1655 cm^{-1} und eine relativ intensive $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3065 cm^{-1} auf. In Tab. 1 sind die charakteristischen spektroskopischen Daten der erhaltenen Komplex noch einmal zusammengefasst.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter N_2 -Atmosphäre in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt und soweit möglich IR-spektroskopisch verfolgt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: Zeiss Infrarotspectralphotometer IMR 16 (CaF_2 -Küvetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen oder KBr-Presslinge), JEOL JNM-PMX 60 NMR-Spektrometer und Varian MAT 212 Massenspektrometer. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 W Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Die Ausgangssubstanzen bmae-H_2 bzw. bmab-H_2 [7], $[\text{Fe}(\text{gma})]$ [11], $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ [16] und PMe_3 [17] wurden nach loc. cit. dargestellt.

Synthesen

(1) $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$

(a) 92 mg (4 mmol) Natrium werden in 50 ml MeOH gelöst und mit 562 mg (2 mmol) bmae-H_2 versetzt. Unter ständigem Einleiten von CO werden anschliessend 400 mg (2 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml MeOH zugetropft. Nach weiteren 15 min wird das ausgefallene, hellrote $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ abfiltriert, mit insgesamt 30 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 510 mg (66% d. Th.)
 (b) In eine Suspension von 2.9 g (8.8 mmol) $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ in 80 ml MeOH wird 2 h bei 50°C CO eingeleitet. Die gebildeten, hellroten, nadeligen Kristalle von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ werden abfiltriert, mit insgesamt 50 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.05 g (89% d. Th.) Elementaranalyse: Gef. für (a): C, 49.77; H, 3.71; N, 7.24. (b): C, 49.77; H, 3.69; N, 7.24. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$ (386.26) ber.: C, 49.75; H, 3.65; N, 7.25%. Molmasse: 386 (FD-massenspektroskopisch).

(2) $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$

(a) 60 mg (2.6 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst und mit 360 mg (1.3 mmol) bmae-H_2 sowie 0.5 ml (4.75 mmol) PMe_3 versetzt. Beim Zutropfen von 250

mg (1.26 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml MeOH fällt ein grüner, mikrokristalliner Feststoff aus, der abfiltriert, mit insgesamt 30 ml MeOH gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus 200 ml MeOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 500 mg (82% d. Th.).

(b) Eine Suspension von 100 mg (0.3 mmol) $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ in 30 ml MeOH wird mit 1 ml (9.5 mmol) PMe_3 versetzt und 1 d gerührt. Die gebildeten grünen Kristalle werden abfiltriert, mit insgesamt 15 ml MeOH gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: (130 mg 89% d. Th.) Elementaranalyse: Gef. für (a): C, 49.83; H, 6.66; N, 5.80. (b): C, 49.84; H, 6.71; N, 5.28. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Fe}$ (482.39) ber.: C, 49.79; H, 6.69; N, 5.81%. Molmasse: 482 (FD-massenspektroskopisch).

(3) $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$

(a) In eine Suspension von 240 mg (0.5 mmol) $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$ in 25 ml MeOH wird 15 min CO eingeleitet. Der gebildete, blaugrüne Feststoff wird abfiltriert, mit insgesamt 30 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 185 mg (85% d. Th.)

(b) Eine Suspension von 100 mg (0.26 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ in 20 ml MeOH wird 2 h mit 0.4 ml (3.8 mmol) PMe_3 unter Rückfluss gekocht. Das gebildete $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$ wird bei RT abfiltriert, mit insgesamt 25 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 85 mg (75% d. Th.).

(c) Eine Lösung von 120 mg (0.31 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ und 0.5 ml (4.75 mmol) PMe_3 in 30 ml THF wird unter gelegentlichem N_2 -Einleiten solange bestrahlt, bis im IR-Spektrum der Lösung die Absorptionen von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ verschwunden sind (ca. 15 min). Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile liefert einen blaugrünen Feststoff, der aus MeOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 90 mg (66% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. für (a): C, 49.80; H, 5.42; N, 6.46; (b): C, 49.78; H, 5.32; N, 6.42; (c): C, 49.83; H, 5.31; N, 6.41. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{S}_2\text{PFe}$ (434.32) ber.: C, 49.77; H, 5.34; N, 6.45%. Molmasse: 434 (FD-massenspektroskopisch).

4. $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmab}]$

46 mg (2 mmol) Natrium werden in 20 ml MeOH gelöst und mit 0.3 ml (ca. 1.1 mmol) bmab-H_2 versetzt. Unter ständigem Einleiten von CO werden 200 mg (1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml MeOH zugetropft, wobei rotviolettes $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{bmab}]$ ausfällt, das abfiltriert, mit insgesamt 15 ml MeOH gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 160 mg (38% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 52.23; H, 4.39; N, 6.77. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$ (414.31) ber.: C, 52.18; H, 4.38; N, 6.76%. Molmasse: 414 (FD-massenspektroskopisch).

5. $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$

46 mg (2 mmol) Natrium werden in 15 ml MeOH gelöst und mit 0.3 ml (ca. 1.1 mmol) bmab-H_2 und 1.5 ml (14.25 mmol) PMe_3 versetzt. Das beim Zutropfen von 200 mg (1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 15 ml MeOH ausgefallene grüne $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$ wird abfiltriert, mit insgesamt 15 ml MeOH, dem 0.4 ml PMe_3 zugesetzt sind, gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 330 mg (64% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 51.77; H, 7.12; N, 5.47. $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Fe}$ (510.44) ber.: C, 51.76; H, 7.11; N, 5.49%. Molmasse: 510 (EI-massenspektroskopisch).

6. $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmab}]$

46 mg (2 mmol) Natrium werden in 15 ml MeOH gelöst und anschliessend mit

0.3 ml (ca. 1.1 mmol) bmab-H_2 und 1 ml (9.5 mmol) PMe_3 versetzt. Nach der Zugabe von 200 mg (1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 15 ml MeOH wird in die grüne Suspension 30 min CO eingeleitet. Das gebildete graugrüne $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmab}]$ wird abfiltriert, mit insgesamt 30 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 73% d. Th. Elementaranalyse: Gef.: C, 51.97; H, 5.91; N, 6.05. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_2\text{S}_2\text{PFe}$ (462.38) ber.: C, 51.95; H, 5.89; N, 6.06%. Molmasse 462 (FD-massenspektroskopisch).

7. $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$

(a) 3 g (9.2 mmol) $[\text{Fe}(\text{gma})]$ werden in 80 ml EtOH suspendiert und mit 2.5 g NaBH_4 versetzt. Wenn die Suspension einen hellen, goldgelben Farbton angenommen hat (ca. 2 d), wird der Feststoff abfiltriert, mit insgesamt 100 ml MeOH gewaschen, um überschüssiges NaBH_4 zu entfernen und 10 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.9 g (95% d. Th.)

(b) 50 mg (2.17 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst und mit 330 mg (1.2 mmol) bmae-H_2 versetzt. Beim Zutropfen von 220 mg (1.1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml MeOH, fällt beigegelbes $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ aus, das abfiltriert, mit insgesamt 30 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 340 mg (93% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. für (a): C, 50.97; H, 4.29; N, 8.46; (b): C, 50.91; H, 4.29; N, 8.47. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$ (330.24) ber.: C, 50.91; H, 4.27; N, 8.48%.

8. $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{bmae}]_x$ und $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{bmab}]_x$

Eine Suspension von 100 mg (0.3 mmol) $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ in 20 ml MeOH wird mit 1 ml N_2H_4 versetzt und 1 h auf 50°C erwärmt. Das dabei gebildete farblose $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{bmae}]_x$ wird abfiltriert, mit insgesamt 30 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 95 mg (87% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.43; H, 5.07; N, 15.48. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (362.29) ber.: C, 46.41; H, 5.01; N, 15.47%. Die Synthese von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{bmab}]_x$ erfolgt in analoger Weise: Ausbeute: 73% d. Th. Elementaranalyse: Gef.: C, 49.24; H, 5.70; N, 14.39. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (390.35) ber.: C, 49.23; H, 5.68; N, 14.36%.

9. $[\text{Fe}(\text{NO})\text{bmae}]$

In eine Suspension von 485 mg (1.47 mmol) $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ in 70 ml THF wird langsam soviel NO eingeleitet, bis der Feststoff gerade gelöst ist. Die erhaltene, tiefrote Lösung wird 1 d gerührt, auf ca. 25 ml eingengt, filtriert und tropfenweise mit 80 ml Petrolether versetzt. Die dabei ausgefallenen, dunkelvioletten Kristalle werden abfiltriert, mit 20 ml THF/Petrolether (1/3) sowie 20 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 420 mg (79% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.67; H, 3.92; N, 11.68. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{S}_2\text{Fe}$ (360.25) ber.: C, 46.67; H, 3.92; N, 11.67%. Molmasse: 360 (EI- und FD-massenspektroskopisch).

10. $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{bmae}]$

440 mg (19 mmol) Natrium werden in 50 ml MeOH gelöst und mit 2.7 g (9.8 mmol) bmae-H_2 versetzt. Nach Zugabe von 2.15 g (9.5 mmol) $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ in 50 ml MeOH wird die zunächst tiefrote Lösung 4 d gerührt, wobei langsam ein gelblicher, mikrokristalliner Feststoff ausfällt, der abfiltriert mit insgesamt 40 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet wird. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit ca. 100 ml Aceton gewaschen, wobei $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{bmae}]$ als orangefarbenes Pulver

analysenrein erhalten wird. Ausbeute: 900 mg (22% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 39.08; H, 3.25; N, 13.03. $C_{14}H_{14}O_2N_4S_2Mo$ (430.35) ber.: C, 39.07; H, 3.28; N, 13.02%. Molmasse: 432 (^{98}Mo , FD-massenspektroskopisch).

Reaktionen

11. Thermische Abspaltung von PMe_3 aus $[Fe(PMe_3)_2bmae]$

510 mg (1 mmol) $[Fe(PMe_3)_2bmae]$ werden in 60 ml MeOH zum Sieden erhitzt, wobei sich die zunächst grüne Suspension nach wenigen Minuten orangegelb färbt; unter gelegentlichem Einleiten von N_2 wird noch weitere 30 min gekocht. Das gebildete, orangegelbe $[Fe(bmae)]_x$ wird abfiltriert, mit insgesamt 20 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 315 mg (88% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 53.65; H, 5.10; N, 7.81. $C_{16}H_{18}N_2S_2Fe$ (358.29) ber.: C, 53.63; H, 5.06; N, 7.82%.

12. Abspaltung von $bmae-H_2$ aus $[Fe(bmae)]_x$

Eine Suspension von 775 mg (2.35 mmol) $[Fe(bmae)]_x$ in 30 ml THF und 2.4 ml 2 N HCl wird bei RT gerührt bis der Feststoff gelöst ist (ca. 30 min). Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man einen viskosen Rückstand, aus dem das $bmae-H_2$ mit 90 ml $Et_2O/CHCl_3$ (1/2) extrahiert wird. Die $Et_2O/CHCl_3$ -Extrakte werden filtriert, mit wässriger $NaHCO_3$ -Lösung sowie reinem H_2O geschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels bleibt gelbes $bmae-H_2$ zurück. Ausbeute: 560 mg (86% d. Th. bez. auf $[Fe(bmae)]_x$). Elementaranalyse: Gef.: C, 60.93; H, 5.91; N, 10.12. $C_{14}H_{16}N_2S_2$ (276.41) ber.: C, 60.83; H, 5.84; N, 10.14%.

13. Umsetzung von $[Fe(bmae)]_x$ mit Na in fl. NH_3

Eine Suspension von 400 mg (1.2 mmol) $[Fe(bmae)]_x$ in ca. 40 ml flüssigem NH_3 wird portionsweise mit 55 mg (2.4 mmol) Natrium versetzt, 1 h bei $-40^\circ C$ gerührt und anschliessend auf RT erwärmt, wobei das NH_3 langsam verdampft. Der zurückbleibende braune Feststoff wird in 20 ml MeOH gelöst. Aus der filtrierten rotbraunen Lösung fällt im Verlauf von 3 d goldgelbes $[Fe(bmae)]_x$ aus, das abfiltriert, mit 15 ml MeOH gewaschen und 5 h im Vakuum getrocknet wird (Ausbeute: 120 mg = 30% d. Th.). Beim Einleiten von CO in das Filtrat bildet sich 275 mg $[Fe(CO)_2bmae]$, (57% bez. auf eingesetztes $[Fe(bmae)]_x$).

14. Umsetzung von $[Fe(CO)_2bmae]$ mit LiSEt; Synthese von $PPh_4[Fe(CO)(SEt)bmae]$

0.15 ml (ca. 2 mmol) EtSH werden in 30 ml THF gelöst und bei $-78^\circ C$ mit 1.2 ml 1.6 N Butyllithium in n-Hexan ($\hat{=}$ 1.92 mmol BuLi) versetzt. Nach der Zugabe von 150 mg (0.4 mmol) $[Fe(CO)_2bmae]$ wird 15 h gerührt, das Lösungsmittel abkondensiert und der viskose Rückstand in 20 ml MeOH gelöst. Durch Zugabe von 200 mg (0.48 mmol) PPh_4Br in 5 ml MeOH wird $PPh_4[Fe(CO)(SEt)bmae]$ als violetter Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit insgesamt 20 ml MeOH gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 15 mg (5% d.Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 64.96; H, 5.12; N, 3.68. $C_{41}H_{39}ON_2S_3PFe$ (758.74) (= $PPh_4[Fe(CO)(SEt)bmae]$) ber.: C, 64.90; H, 5.18; N, 3.69%.

15. Umsetzung von $[Fe(CO)_2bmae]$ mit PPh_3 unter UV-Bestrahlung

170 mg (0.44 mmol) $[Fe(CO)_2bmae]$ und 1.31 g (5 mmol) PPh_3 werden in 40 ml THF gelöst und 2 h unter gelegentlichem Einleiten von N_2 bestrahlt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der grüne Feststoff mit 30 ml MeOH und insgesamt 80 ml Petrolether gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute 140 mg. Elementaranalyse: Gef.: C, 62.41; H, 4.76; N, 4.62. $C_{33}H_{29}ON_2S_2PFe$ (620.52) ber.: C, 63.87; H, 4.71; N, 4.52%.

Dank

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

Literatur

- 1 D. Sellmann, U. Reineke, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 83.
- 2 Vergl. dazu z.B. W.E. Newton in *Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmospere and Technology*, A. Müller and B. Krebs (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 1984.
- 3 E.I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, 22 (1977) 1.
- 4 M.R. Antonio, B.K. Teo, W.H. Orme-Johnson, M.J. Nelson, S.E. Groh, P.A. Lindahl, S.M. Kanzlarich und B.A. Averill, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4703.
- 5 D. Sellmann und W. Reisser, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 319.
- 6 D. Sellmann, U. Kleine Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 321.
- 7 J.L. Corbin und D.E. Work, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 1054.
- 8 J.K. Gardner, N. Pariyadath, J.L. Corbin und E.I. Stiefel, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 897.
- 9 O.A. Rajan, J.T. Spence, C. Leman, M. Minelli, M. Sato, J. H. Enemark, P.M.H. Kroneck und K. Sulger, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3065.
- 10 D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger und K.H. Claus, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 961.
- 11 M.S. Elder, G.M. Prinz, P. Thornton und D.H. Bush, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2426.
- 12 J.H. Wang, A. Nakahara und E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1109.
- 13 K.D. Karlin und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6951.
- 14 M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza, A. Vaciago und L. Zambonelli, *Chem. Commun.*, (1967) 583.
- 15 D. Sellmann und W. Reisser, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 333.
- 16 F.A. Cotton und B.F.G. Johnson, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1609.
- 17 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 4 (1974) 149.