

Preliminary communication

METALLKOMPLEXE VON CYCLOPHANEN

I. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON
 μ -(1,3-PROPANDITHIOLATO(2-)-S,S':S,S')-BIS(TRICARBONYLEISEN)-
 (Fe—Fe), EINEM DYNAMISCHEN METALLOORGANISCHEN
 TRICYCLUS

ALI R. KORAY und MANFRED L. ZIEGLER*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D 6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Februar 1979)

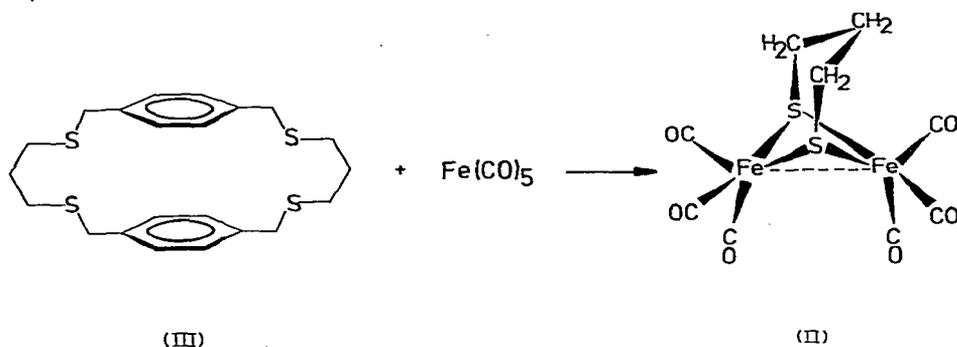
Summary

μ -(1,3-Propanedithiolato(2-)) (S,S':S,S') bis(tricarbonyliron) (Fe—Fe) (A) has been prepared in 30% yield by reaction of 2,6,15,19-tetrathial[7,7]-paracyclophane with $\text{Fe}(\text{CO})_5$. It is supposed that the 1,3-propanedithia unit takes an especially favourable conformational fixation in the tetrathia-cyclophane. This "phane effect" should be responsible for the relatively high yield.

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für Zweikernkomplexe bekannt, in denen zwei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen durch zwei bzw. drei RS-Brücken miteinander verknüpft sind. Dagegen ist lediglich ein Komplex mit einer zweifach verbrückenden $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ Einheit beschrieben, das μ -[1,3-Ethandithiolato(2)-S,S':S,S']-bis(tricarbonyliron) (Fe—Fe), $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SFe}(\text{CO})_3$ (I). I wurde 1963 durch eine Direkt synthese aus 1,2-Ethandithiol und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit einer Ausbeute von nur 0.27% hergestellt [1].

Wir haben im Rahmen unserer Untersuchungen über das Ligandenverhalten von Cyclophanen die Verbindung μ -[1,3-Propandithiolato(2-)-S,S':S,S']-bis(tricarbonyliron) (Fe—Fe) (II) durch die Reaktion von 2,6,15,19-Tetrathia-[7,7]-paracyclophan (III) [2] und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit einer Ausbeute von 30% synthetisiert.

Die im Vergleich zu (I) erstaunlich hohe Ausbeute liess uns vermuten, dass dem Tetrathiacyclophan(III) als Ausgangssubstanz eine besondere Rolle zu-



kommen könnte. Um dies zu prüfen, haben wir II in drei Alternativsynthesen hergestellt.

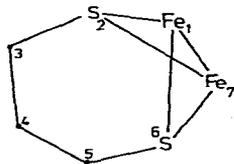
Die Ausbeute an II mit den Dithiolaten HS(CH₂)₃SH (IV), CH₃S(CH₂)₃SCH₃ (V) und C₆H₅CH₂S(CH₂)₃SCH₂C₆H₅ (VI) war maximal 5.5% (IV, 0.3%; V, 0.9% und VI, 5.5%). Da auch die Ausbeute mit dem am ehesten vergleichbaren VI nur ~6% betrug, muss angenommen werden, dass in III die 1,3-Propandithia-Einheit in einer konformativ günstigen Fixierung vorliegt. Dieser "Phan-Effekt" ist sicherlich für die relativ hohe Ausbeute an II mit III als Ausgangssubstanz verantwortlich.

Der Radikalcharakter der Reaktion konnte qualitativ durch Abfangreaktion mit 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl bestätigt werden; die Ausbeuten an II mit IV, V und VI entsprechen der Stabilitätsreihe $\cdot\text{H} < \cdot\text{CH}_3 < \cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

II ist eine kristalline, völlig luftstabile, sublimierbare Verbindung, die je nach Verteilungsgrad orange-rostrote Farbe besitzt. Sie wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

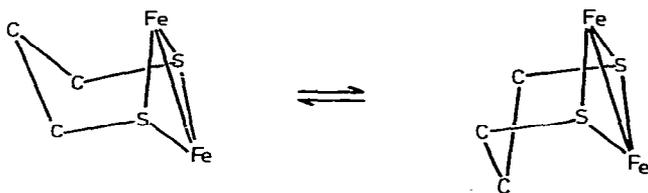
Das IR-Spektrum (n-Pentan) zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich 6 Banden: 2072(s); 2030(vs); 2002(vs); 1985(s); 1975(m); 1950(w) cm⁻¹. Im Massenspektrum (70 eV; TQ 26°C) findet man neben dem Molekülion [Fe₂(CO)₆S₂C₃H₆]⁺ alle Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung von 6 CO-Gruppen, der Alkankette und schliesslich der Schwefelatome entstehen. [Fe₂S₂]⁺ bildet den intensivsten Peak, ein Hinweis auf die Stabilität dieses Vierringes.

Die 18-Elektronenregel erfordert eine Fe-Fe-Bindung in II; somit liegt eine 2,6-Dithia-1,7-Diferratricyclo[4.1.0.0^{2,7}] heptanstruktur vor.



Das ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, Toluol-*d*₈ rel. TMS int.) zeigt von Raumtemperatur bis 100°C zwei Signalgruppen (mit einem Intensitätsverhältnis 2/1): ein symmetrisches Multipllett mit "Triplettaussehen" bei δ 2.16 ppm und ein ebenfalls symmetrisches Multipllett mit "Quintettaussehen" bei δ 1.80 ppm. Sie sind den beiden S-Atomen benachbarten CH₂-Gruppen bzw. der mittleren CH₂-Gruppe zuzuordnen.

Tieftemperaturspektren (CD_2Cl_2) konnten nur bis -40°C aufgenommen werden, da bei tieferen Temperaturen die Substanz ausfiel. Das symmetrische Erscheinungsbild der beiden Multipletts, selbst bis -40°C , ist unseres Erachtens ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer Ringinversion ("local ring inversion" [3]):



Ein Einfrieren dieser "flip-flop"-Bewegung war also bis -40°C nicht angedeutet, eine Beobachtung, die für eine vergleichbare Verbindung dem Bicyclo-[3.1.1]heptan ebenfalls berichtet wurde [4]. Hier wurde die Energiebarriere der Ringinversion zu 0.7 kcal/mol berechnet.

Das ^{13}C -NMR Spektrum von II zeigt bei Raumtemperatur neben den erwarteten zwei Singulett für C(1) und C(3) bzw. für C(2) lediglich ein Singulett für die sechs CO-Gruppen (δ 207.72 ppm). Dies weist auf einen intermolekularen oder intramolekularen Austausch der 6 CO-Gruppen hin. Eine Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Aufnahme ist wegen der Unlöslichkeit der Substanz nicht gelungen.

In Verbindung II liegen somit zwei dynamische Phänomene vor.

Experimenteller Teil

Unter N_2 werden 1 g III (2.4 mmol) und 2.25 g (10 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 70 ml Methylcyclohexan 7 h am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung abfiltriert, eingengt und an einer Kieselgel-Säule chromatographiert. Elution mit Cyclohexan/Chloroform (3/1) liefert ein rot-oranges Öl, das in wenig n-Pentan aufgenommen bei -78°C rötliche Kristalle ergibt, die sublimiert ($60^\circ\text{C}/0.1$ Torr) und nochmal aus n-Pentan umkristallisiert werden. Fp 84°C (im geschlossenen Röhrchen). Ausbeute: 0.552 g (30% bezogen auf III). (Gef.: C, 28.25; H, 1.83; S, 16.52; Fe, 28.12. $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Fe}_2$ ber.: C, 28.01; H, 1.57; S, 16.62; Fe, 28.94%).

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Dabrowski, Max-Planck-Institut Heidelberg, Abteilung Organische Chemie, für die 360 MHz-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 R.B. King, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 1584.
- 2 M. Haenel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr, unveröffentlicht.
- 3 F.A.L. Anet und R. Anet in Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, 1975, S. 547.
- 4 K.B. Wiberg und R.H. Boyd, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 8426.