

Journal of Organometallic Chemistry, 191 (1980) 171–179
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

XXXIII *. SYNTHESE, REAKTIVITÄT UND STRUKTUR VON EISEN-CARBONYL-KOMPLEXEN MIT VIERZÄHNIGEN THIOÄTHER-THIOLATO-LIGANDEN **

DIETER SELLMANN, HORST-ELMAR JONK, HANS-RICHARD PFEIL,
*Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der GH Paderborn, Warburger
 Strasse 100, D-4790 Paderborn (W-Germany)*

GOTTFRIED HUTTNER und JOACHIM v. SEYERL
*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität
 Konstanz, D-7750 Konstanz (W-Germany)*
 (Eingegangen den 15. Oktober 1979)

Summary

The reaction of the anion $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ with $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ yields $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttt})]$ containing the dianion of the new tetradentate thioether-thiol ligand 2,3,8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan (dttt-H_2). Iron(II) salts coordinate CO under normal conditions also in the presence of alkyl mercaptides; the reaction of, e.g., Fe^{2+} , $1,2\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ and CO yields $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)]^{2-}$ which reacts with $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ analogously yielding $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$, ($\text{ttd} = [1,4,7,10\text{-tetrathiadecane}]^{2-}$). As shown by X-ray analysis the iron centre in $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$ is coordinated pseudo-octahedrally by four sulfur atoms and two *cis*-carbonyl groups. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttt})]$ splits off one CO ligand upon heating in THF yielding $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dttt})]$, which on reaction with PMe_3 yields $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{dttt})]$. The new complexes are characterized by elemental analyses as well as by IR, ^1H NMR and mass spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Reaktion des Anions $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ mit $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ergibt $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttt})]$, das als neuen vierzähligen Thioether-thiolato-Liganden das Dianion von 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan (dttt-H_2) enthält. Eisen(II)-Salze koordinieren CO unter Normalbedingungen auch in Gegenwart

* XXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Prof. Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

von Alkylmercaptiden; z.B. ergeben Fe^{2+} , $1,2\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ und CO das Anion $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{2-}$, das in einer analogen Reaktion mit $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$, liefert ($\text{ttd-H}_2 = 1,4,7,10\text{-Tetrathiadecan}$). Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, ist in $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$ das Eisenzentrum pseudooktaedrisch von vier Schwefelatomen und zwei *cis*-ständigen CO-Gruppen koordiniert. Beim Erhitzen in THF spaltet $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttt})]$ einen CO-Liganden unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dttt})]$ ab, das mit PMe_3 $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{dttt})]$ liefert. Die neuen Komplexe werden durch Elementaranalyse sowie IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopisch charakterisiert.

1. Einleitung

Schwefelkoordinierte Metallzentren wurden als essentieller Bestandteil vieler biologischer Systeme erkannt. Zu den inzwischen sicherlich am gründlichsten untersuchten Systemen gehören die Ferrodoxine; vom $[4\text{-Fe-S}]$ - bzw. $[8\text{-Fe-S}]$ -Ferrodoxin-Typ abgeleitete Fe-Mo-S-Verbindungen, wie z.B. $[\text{NBu}_4]_3[\text{Mo}_2\text{-Fe}_6\text{S}_8(\text{SR})_9]$ wurden in jüngster Zeit auch als Modelle für die aktiven Zentren von Nitrogenase vorgeschlagen [2]. Allerdings ist bislang noch völlig unklar, an welcher Stelle in diesen, zumindest formal, koordinativ gesättigten Systemen N_2 oder CO koordiniert werden kann.

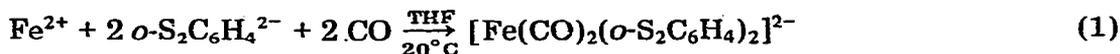
Unsere Untersuchungen haben zum Ziel, an möglichst einfachen schwefelkoordinierten Eisen-Komplexen die Einflüsse zu studieren, die für die Koordination kleiner Moleküle wie CO, N_2 , N_2H_4 usw. massgeblich sind. Wir haben in diesem Zusammenhang kürzlich über die Koordination von CO, PMe_3 und N_2H_4 an Fe-Zentren mit Liganden wie *o*-Benzoldithiol und *o*-Methylthiobenzolthiol berichtet [3]. Die Beobachtung, dass diese Liganden in Lösung teilweise von den Fe-Zentren abdissoziieren und zu unerwünschten Neben- bzw. Zersetzungsreaktionen führen, veranlasste uns, nach stabileren Systemen zu suchen. Es gelang uns dabei, Eisen-Komplexe mit vierzähligen Liganden zu erhalten, deren wichtigstes Merkmal ist, dass sie gleichzeitig Thiol- und Thioäther-Funktionen aufweisen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthesen

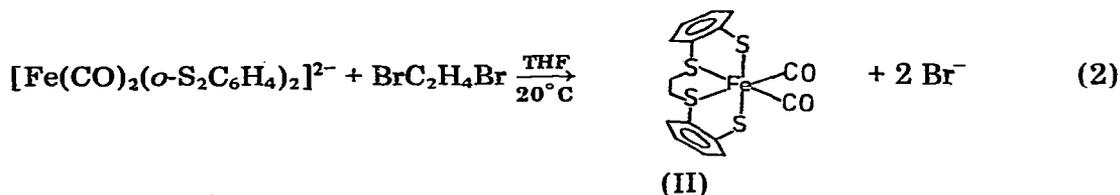
Bei den Substitutionsreaktionen von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ mit PMe_3 oder Tetrahydrofuran, THF, dissoziieren nicht nur die CO Liganden, sondern teilweise auch die *o*-Methylthio-benzolthiolat-Liganden vom Fe-Zentrum ab [3a]. Um diese unerwünschte Reaktion zu unterdrücken, haben wir versucht, vierzählige Schwefel-Liganden einzusetzen, die sich vom *o*-Methylthiobenzolthiol dadurch ableiten, dass zwei Benzoldithiol-Moleküle durch eine C_2H_4 -Brücke miteinander verknüpft sind. Versuche, diesen bislang unbekanntem Liganden 1,2-Bis(2-thiol-1-phenylthio)ethan oder 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan, dttt-H_2 , nach klassischen organischen Syntheseverfahren direkt darzustellen, sind bisher fehlgeschlagen. Wir haben daher versucht, ihn mit einer "template"-Reaktion gemäss Gl. 1 bzw. 2 zu erhalten.

Bei der Umsetzung nach Gl. 1 erhält man das labile Anion I, das sich mit



(I)

NMe₄Cl unzerstört nur in Gegenwart eines Überschusses von NaBH₄ ausfällen lässt [3a]. Die chemische Reaktivität von I deutet darauf hin, dass vor der Ausfällung die beiden Dithiolat-Liganden zum Teil nur als einzähnige Liganden fungieren. Versetzt man die Lösungen dieses Komplexes mit der stöchiometrischen Menge von 1,2-C₂H₄Br₂ nach Gl. 2 erhält man trotzdem in Ausbeuten



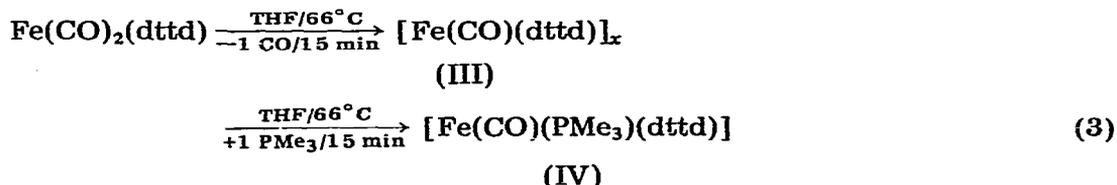
(II)

bis zu 40% den neutralen Komplex II, in dem die beiden *o*-Dithiolat-Liganden über eine C₂H₄-Brücke miteinander verknüpft sind. II wird bei der Umkristallisation aus CH₂Cl₂ in grossen, dunkelroten Kristallen erhalten, ist gut löslich in THF und MeOH, mässig löslich in Ether und unlöslich in Hexan. Die Umsetzung nach Gl. 2 lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Bei der Zugabe von 1,2-C₂H₄Br₂ verschwinden die $\nu(\text{CO})$ -Banden von I bei 1995 und 1942 cm⁻¹, während gleichzeitig die $\nu(\text{CO})$ -Banden von II bei 2040 bzw. 1985 cm⁻¹ auftauchen. Das Auftreten von zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden weist auf eine *cis*-Koordination der beiden CO-Liganden wie bei dem analogen Komplex [Fe(CO)₂(CH₃SC₆H₄S)₂] hin [3b].

Im ¹H-NMR-Spektrum von II in CD₂Cl₂ beobachtet man für die Benzol- bzw. C₂H₄-Protonen im korrekten Intensitätsverhältnis zwei Signalgruppen, deren Zentren bei 7.3 bzw. 2.8 ppm (rel. TMS) liegen. Die Protonen der C₂H₄-Brücke weisen dabei ein symmetrisches 10-Linien Multipllett eines AA'BB'-Systems auf. Wie ein Molekül-Modell zeigt, kann die C₂H₄-Brücke verschiedene Konformationen aufweisen; immer sind jedoch alle vier Protonen magnetisch nichtäquivalent, sodass eine Unterscheidung der Konformer anhand des NMR-Spektrums nicht möglich ist.

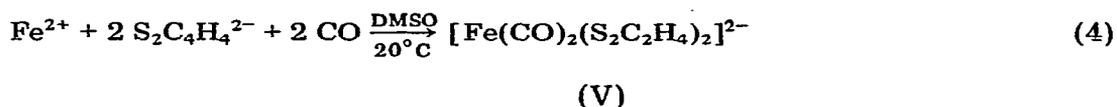
Während II bei Raumtemperatur im THF längere Zeit stabil ist, wird in siedendem THF rasch ein CO-Ligand abgespalten. Die weinrote Lösung entfärbt sich dabei und es fällt gleichzeitig ein mikrokristalliner, brauner Festkörper aus. Sein KBr-IR-Spektrum weist eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1950 cm⁻¹ auf, ist im übrigen aber nahezu identisch mit dem IR-Spektrum von II. Wird die erhaltene Suspension anschliessend mit PMe₃ versetzt, löst sich bei weiterem Rückflusskochen der braune Festkörper wieder auf und man erhält eine klare, tiefrote Lösung, deren IR-Spektrum eine intensive Bande bei 1960 cm⁻¹ zeigt. Die Aufarbeitung der Lösung liefert [Fe(CO)(PMe₃)(dttd)] (IV), wobei gemäss Gl. 3 der als Zwischenprodukt erhaltene Festkörper wahrscheinlich [Fe(CO)-(dttd)] (III) darstellt, dessen Struktur bislang ungeklärt ist.

IV fällt bei der Umkristallisation aus THF in rubinroten Kristallen aus und weist im KBr-IR-Spektrum neben den Absorptionen der PMe₃- bzw. dttd-Liganden eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1940 cm⁻¹ mit einer Schulter bei 1945 cm⁻¹



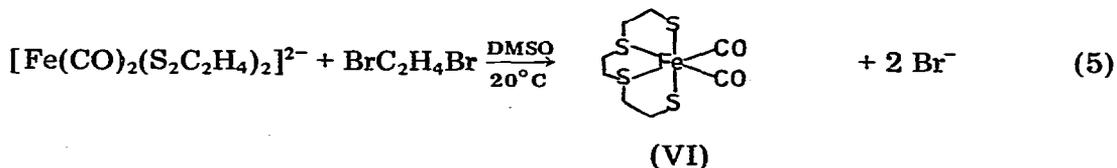
auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Aceton- d_6 beobachtet man die Protonen der Benzolringe bzw. C_2H_4 -Brücke des dtttd-Liganden als Multipllett bei 7.0 ppm bzw. 2.7 ppm sowie die PMe_3 -Protonen als Dublett bei 1.40 ppm. Im Massenspektrum (EI) lassen sich das Moleküllion bei m/e 468 sowie u.a. die durch sukzessive Abspaltung von CO, PMe_3 und der C_2H_4 -Brücke des dtttd-Liganden gebildeten Fragmente bei m/e 440, 364 bzw. 336 beobachten.

In I, II bzw. IV gehören die S-Donor-Atome der S-Liganden zu prinzipiell konjugationsfähigen Systemen vom Dithiolen-Typ. Um zu prüfen, ob die Koordination von CO auch dann stattfindet, wenn die S-Donor-Atome von gesättigten Thiolen wie CH_3S^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ bzw. $1,2\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ stammen, wurde die Reaktion dieser Anionen mit Eisen(II)-Salzen und CO untersucht. In allen Fällen wird ebenfalls CO-Koordination an die Eisen(II)-Zentren beobachtet. Z.B. erhält man bei der Reaktion nach Gl. 4 beim Eintropfen der Ethandithio-



lat- in die hellgrüne FeCl_2 -Lösung eine tiefdunkelrote Lösung; beim anschließenden Einleiten von CO lassen sich in der Lösung IR-spektroskopisch bereits nach 5 min zwei starke, nahezu gleichintensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1965 und 1905 cm^{-1} beobachten. Bei längerem CO-Einleiten verschwinden diese Banden wieder und es tauchen zwei neue, relativ breite Absorptionen bei 1948 und 1880 cm^{-1} mit schwachen Schultern bei 1965 und 1905 cm^{-1} auf. Wahrscheinlich rühren die Banden bei 1965 und 1905 cm^{-1} von einer Fe(CO)_2 -Spezies her, in der die $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ -Liganden noch nicht vollständig koordiniert sind, sondern ein Teil der Koordinationsstellen des Fe-Zentrums von Solvensmolekülen besetzt ist; dies dürfte auch der Grund dafür sein, dass es bislang noch nicht gelungen ist, das Anion V in reiner Form als Salz auszufällen.

Versetzt man die nach 30 min CO-Einleiten erhaltene dunkelrote Lösung nach Gl. 5 mit 1,2-Dibromethan, so fällt aus der DMSO-Lösung ein feinkristal-



liner, himbeerroter Niederschlag des neutralen Komplexes VI aus.

VI ist nahezu unlöslich in allen Lösungsmitteln, wodurch die Aufnahme von NMR-Spektren, Molmassenbestimmung in Lösung usw. unmöglich werden. Im KBr-IR-Spektrum weist VI zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2000 und 1950

cm^{-1} auf, die bereits auf die *cis*-Konfiguration der CO-Liganden hinweisen; sie wurde durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Das mit der Elektronenstossionisation erhaltene Massenspektrum von VI weist oberhalb von m/e 150 acht markante Signale bei m/e 371, 343, 315, 287, 259, 231, 203, 175, aber kein Signal des Molekülions bei m/e 324 auf. Diese Fragmentfolge lässt sich zwar mit der konsekutiven Abspaltung von C_2H_4 - bzw. CO-Einheiten, nicht jedoch mit der Struktur VI vereinbaren und ist wahrscheinlich auf Ionen-Molekül-Reaktionen zurückzuführen. Mit der Felddesorptionsmethode wird nämlich als einziges Ion das Molekülion bei m/e 324 beobachtet.

Um zu prüfen, ob sich die im Massenspektrometer bei der EI-Methode auftretenden Ionen von einer aus VI beim Erhitzen gebildeten Verbindung stammten, wurde VI auch im Hochvakuum erhitzt. Es wurde dabei versucht, eventuell gebildete Folgeprodukte an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Sublimationsfinger abzufangen. Es liess sich jedoch ausser elementarem Schwefel kein Sublimat beobachten; VI ist bis 220°C thermisch stabil und beginnt sich bei weiterem Erhitzen unter Bildung von schwarzen Produkten (hauptsächlich FeS) zu zersetzen.

Da der Alkylierungsschritt bei den Synthesen von VI (wie auch von II) anfänglich erhebliche Schwierigkeiten bereitete, wurde die Synthese von VI zunächst mit dem frei zugänglichen 1,4,7,10-Tetrathiadecan ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_4 = \text{ttd-H}_2$) nach Gl. 6 durchgeführt:



Beim Zutropfen der FeCl_2 -THF-Lösung zur vorgelegten Lösung von Li_2ttd erhält man eine dunkelrote klare Lösung, aus der sich beim Einleiten von CO feine, glitzernde Kristalle von VI abscheiden. Führt man die Umsetzung dagegen in MeOH mit Na_2ttd durch, fällt beim Zusammengeben der klaren Lösungen von FeCl_2 und Na_2ttd ein farbloser bis hellbrauner, voluminöser Niederschlag aus. Bei 12-stündigem CO-Einleiten in diese heterogene Reaktionsmischung scheiden sich am Boden des Reaktionsgefässes jedoch ebenfalls Kristalle von VI ab; die dabei erzielten Ausbeuten sind jedoch relativ gering.

In Tab. 1 sind die charakteristischen spektroskopischen Daten der neuen Komplexe noch einmal zusammengestellt.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON II, IV UND VI

	$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dtt})]$	$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{dtt})]$	$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$
IR (cm^{-1} $\nu(\text{CO})$) (THF)	2040/1985	1960	—
$\nu(\text{CO})$ (KBr)	2035/1985	1940	2000/1950
$^1\text{H-NMR}$ (ppm)	7.3 (8, m) ^{a, b} 2.8 (4, m)	7.0 (8, m) ^{a, c} 2.7 (4, m) 1.4 (9, d) ^d	—
Massen-Spektrum (m/e)	M^+ 420 (FD)	M^+ 468 (EI)	M^+ 324 (FD)

^a Zahlen in Klammern relat. Intensität. ^b In CD_2Cl_2 . ^c In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. ^d $J(\text{PCH})$ 11 Hz; m = Multiplett, d = Dublett.

2.2. Strukturbestimmung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_4) \cong [\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Fe}_1\text{S}_4$, Raumgruppe C_2/c , $Z = 4$, a 905.1(6), b 1166(1), c 1170.1(7) pm, β 102.02(6)°, ρ 1.78 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo})$ 19.1 cm⁻¹.

Die Bestimmung der Zellkonstanten und die Sammlung der Messdaten erfolgten auf einem Syntex-R3-Diffraktometer. Die Lösung der Struktur mit konventionellen Methoden und ihre Verfeinerung mit voller Matrix wurden auf einem Syntex-EXTL-Strukturlösungssystem durchgeführt. ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 71.069 ppm, ω -scan, $\Delta\omega$ 1°, $1 \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, Untergrundmesszeit = $0.8 \times \text{Peak-Messzeit}$, T 20°C, 708 unabhängige Intensitäten ($I \leq 3\sigma$), $R_1 = 0.029$, sämtliche Wasserstoffatome wurden aus einer Differenz-Elektronendichtesynthese bestimmt, ihre Lageparameter wurden verfeinert.)

2.3. Strukturbeschreibung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$

Im Kristall liegen diskrete $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$ -Moleküle vor, von denen Fig. 1 eine Ansicht zeigt. Die Abstände zwischen den verschiedenen Molekülen sind durchweg grösser als die entsprechenden Van der Waals-Abstände. Im einzelnen Molekül sind ttd als vierzähliger Chelatligand sowie zwei *cis*-ständige Carbonylgruppen an das Fe-Zentrum gebunden; das Molekül besitzt kristallographisch bedingte C_2 -Symmetrie, wobei die zweizählige Drehachse auf der Winkelhalbierenden zwischen den beiden CO-Gruppen liegt. Das Fe-Zentrum ist pseudooktaedrisch von vier Schwefel- und zwei Kohlenstoffatomen koordiniert. Die beiden Thiolato-S-Atome des ttd-Liganden stehen in *trans*-Stellung und die beiden Thioäther-S-Atome daher zwangsläufig in *cis*-Stellung zueinander.

Bemerkenswert ist der nahezu gleichgrosse Wert der Bindungslängen von Eisen-Thioäther- und Eisen-Thiolato-Schwefel-Bindungen (vergl. Tab. 2): Die chemisch sehr verschiedenen Thioäther- und Thiolato-S-Donoren bilden also, zumindest im Hinblick auf die Bindungslängen, keine unterschiedlichen Bindungen zum Zentralatom aus.

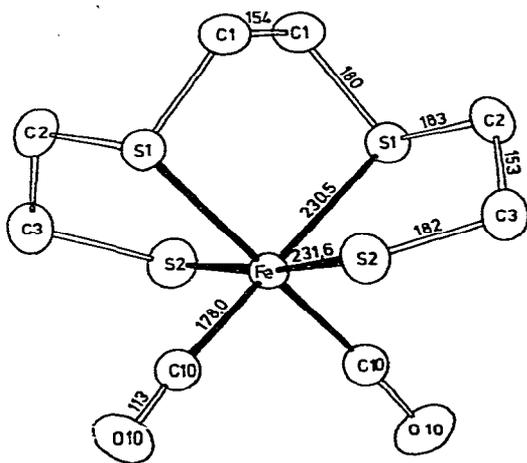


Fig. 1. Ansicht von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$.

TABELLE 2

STRUKTURPARAMETER VON $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_4)]^a$ UND DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ($^\circ$)

Atom	x/a	y/b	z/c			
Fe(1)	0.0	0.06168(6)	0.25			
S(1)	-0.0744(1)	-0.07839(9)	0.11103(9)			
S(2)	-0.2391(1)	0.05033(10)	0.29093(10)			
C(1)	0.0052(6)	-0.2069(4)	0.1850(4)			
C(2)	-0.2758(5)	-0.1006(4)	0.1051(4)			
C(3)	-0.3452(5)	0.0063(4)	0.1479(4)			
C(10)	0.0591(5)	0.1709(4)	0.3559(4)			
O(10)	0.0951(4)	0.2448(3)	0.4184(3)			
H(11)	0.099(6)	-0.212(4)	0.178(4)			
H(12)	-0.058(5)	-0.273(4)	0.135(4)			
H(21)	-0.278(5)	-0.167(4)	0.145(4)			
H(22)	-0.317(5)	-0.119(4)	0.028(4)			
H(31)	-0.351(5)	0.071(4)	0.086(5)			
H(32)	-0.450(5)	-0.008(4)	0.149(4)			

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe(1)	1.67(4)	1.59(4)	1.60(4)	0.0	0.49(3)	0.0
S(1)	2.38(5)	2.26(5)	1.68(4)	-0.13(4)	0.66(4)	-0.15(4)
S(2)	2.05(5)	3.41(6)	2.61(5)	0.14(4)	0.91(4)	-0.46(4)
C(1)	3.4(2)	2.1(2)	2.4(2)	0.2(2)	0.8(2)	-0.3(2)
C(2)	2.5(2)	3.3(2)	2.7(2)	-0.5(2)	0.1(2)	-0.6(2)
C(3)	1.9(2)	3.7(2)	3.3(2)	0.2(2)	0.4(2)	-0.3(2)
C(10)	2.4(2)	2.2(2)	2.5(2)	0.0(2)	0.6(2)	0.0(2)
O(10)	4.8(2)	3.4(1)	4.0(2)	-0.6(1)	0.5(1)	-1.3(2)

Fe—S(1)	230.5	S(1)—Fe—S(1)	89.70
Fe—S(2)	231.6	S(2)—Fe—S(2)	173.45
Fe—C(10)	178.0	S(1)—Fe—S(2)	87.81
S(1)—C(1)	180.4	S(1)—Fe—C(10)	179.12
S(1)—C(2)	182.8	S(1)—Fe—C(10)	90.86
S(2)—C(3)	182.2	C(10)—Fe—C(10)'	88.58
C(2)—C(3)	152.6	Fe—S(2)—C(3)	99.34
C(1)—C(1)'	154.4		
C(10)—O(10)	113.3		

^a Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standard-Abweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Temperaturparameter in 10^4 pm^2 ; die Temperaturparameter der Wasserstoffatome wurden mit $4 \times 10^4 \text{ pm}^2$ angesetzt. Die anisotropen Temperaturparameter beziehen sich auf den Ausdruck: $T = \exp(-1/4(h^2a^2B_{11} + \dots + 2hkbB_{12} + \dots))$. Bezifferung der Wasserstoffatome: H(11) ist an C(1) gebunden.

Bei dem Versuch, die Fe—S-Bindungslängen in $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$ in Beziehung zu anderen Fe—S-Komplexen zu setzen, fällt auf, dass sie deutlich grösser sind als die Fe—S-Abstände in dem verwandten, zweikernigen Eisen(III)-Komplex $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_2]$. Der mittlere Fe—S-Abstand zwischen dem Eisen- und den S-Atomen des $\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ -Liganden im "halben" Anion beträgt 224.2 pm [4]. Einen ähnlichen Wert von 223.0 pm beobachtet man für die Fe—S-Abstände in dem hydrazinverbrückten Anion von $(\text{NBu}_4)_2[\mu\text{-N}_2\text{H}_4\{\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2]$ [3b]. Etwas grössere Abstände von 226.3 pm beobachtet man zwischen den Fe-Zentren und terminalen SC_6H_5 -Liganden in dem völlig anders gebauten Komplex $[\text{NMe}_4]_2[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]$, der formal Eisen der Oxidationsstufe 2.5

enthält [5]. In dem weiterreduzierten Anion in $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}_6\text{H}_5)_4]$ beträgt der mittlere Fe—S-Abstand bereits 229.5 pm [6] und erreicht schliesslich in dem verzerrt tetraedrischen Eisen(II)-Komplex $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]$ 235.5 pm [7]. Diese Beobachtungen legen die Annahme nahe, dass bei den angesprochenen Komplexen die Fe—S-Bindungslängen weitgehend von der Oxidationsstufe des Eisen-Zentralatoms abhängen und der für Eisen(II)-Komplexe relativ kurze Fe—S-Abstand in $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{ttd})]$ auf die Rückbindungseigenschaften der CO-Liganden zurückzuführen ist.

3. Experimentelles

3.1. Alle Reaktionen wurden unter Argon oder Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: Perkin—Elmer PE 577, Varian EM 360 A und EM 390 bzw. Bruker WP 60-DS und Varian MAT 311 A. Trimethylphosphan, *o*-Benzoldithiol und 1,4,7,10-Tetrathiadecan wurden nach l.c. [8], [9] bzw. [10] dargestellt.

3.2. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dtttd})]$ (II)

14.2 g (100 mmol) *o*-Benzoldithiol in 300 ml THF werden bei 20°C langsam mit 200 mmol Butyllithium in 122 ml *n*-Hexan versetzt. Zu der klaren Lösung werden 9.94 g (50 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in fester Form gegeben, die dabei eine tiefrotbraune Farbe annimmt. Es wird 2 h in die Lösung Kohlenmonoxid eingeleitet und die Vollständigkeit der Carbonylierung IR-spektroskopisch geprüft; anschliessend werden unter weiterem CO-Einleiten innerhalb von 3 h 4.3 ml (50 mmol) $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{Br}$ in 300 ml THF zugetropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird die Vollständigkeit der Alkylierung wieder IR-spektroskopisch überprüft, die Lösung über Kieselgel als Filterhilfe filtriert und zur weitgehenden Trockne abgezogen. Der Rückstand wird mit 3×30 ml Et_2O extrahiert, um organische Produkte zu entfernen und anschliessend mit 3×100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Lösungen werden über SiO_2 als Filterhilfe filtriert und auf die Hälfte eingeeengt. Aus dem dunkelroten Filtrat fallen beim Kühlen auf -30°C grosse rote Kristalle von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dtttd})]$ aus, die nach Abdampfen der überstehenden Lösung, Waschen mit 3×5 ml CH_2Cl_2 bei -30°C und 5 h Trocknen im Hochvakuum analysenrein sind. Ausbeute 8.4 g, 38.8% d.Th. bezogen auf *o*-Benzoldithiol. Elementaranalyse: Gef.: C, 45.78; H, 2.69; Fe, 13.24%. Molmasse 420 (massenspektrometrisch (FD)). $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (420.38) ber.: C, 45.72; H, 2.87; Fe, 13.29%.

3.3. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{dtttd})]$ (IV)

840 mg (2 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dtttd})]$ in 40 ml THF werden 15 min zum Sieden erhitzt, mit 2.5 mmol PMe_3 in 2.5 ml THF versetzt und weitere 15 min am Rückfluss gekocht. Die tiefrote Lösung wird zur Trockne abgezogen, in 20 ml THF bei 30°C gelöst, und über SiO_2 als Filterhilfe filtriert. Aus dem Filtrat fallen beim Kühlen auf -30°C 630 mg Kristalle von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{dtttd})]$ aus, 67% d.Th. bezogen auf $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dtttd})]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 46.35; H, 4.79; Fe, 11.72%. Molmasse 468 (massenspektrometrisch (EI)). $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{OS}_4\text{PFe}$ (468.46) ber.: C, 46.15; H, 4.52; Fe, 11.92%.

3.4. Synthese von $[Fe(CO)_2(ttd)]$ (VI)

3.76 g (40 mmol, 3.36 ml) 1,2-Ethandithiol in 60 ml Dimethylsulfoxid werden mit 80 mmol NaOEt (1.84 g Na in 20 ml EtOH) versetzt und unter Rühren langsam zu 3.98 g (20 mmol) $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ in 80 ml DMSO getropft; die hellgrüne Eisen(II)-Lösung wird dabei erst bräunlich und schliesslich dunkelrot. Es wird 30 min CO eingeleitet, wobei sich die Farbe vertieft; anschliessend werden 1.72 ml (20 mmol) $1,2-C_2H_4Br_2$ in 50 ml DMSO zugetropft, wobei sich feine, glitzernde Kristalle am Boden des Reaktionsgefässes abscheiden. Sie werden abfiltriert, mit 100 ml H_2O und 100 ml Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2.5 g $[Fe(CO)_2(ttd)]$, 38.6% d.Th. bezogen auf $1,2-C_2H_4(SH)_2$. Elementaranalyse: Gef.: C, 29.92; H, 3.9; S, 39.27; Fe, 17.52% Molmasse 324 (massenspektrometrisch (FD)). $C_8H_{12}O_2S_4Fe$ (324.27) ber.: C, 29.63; H, 3.73; S, 39.55; Fe, 17.22%.

3.5. Umsetzung von $ttd-H_2$ mit $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ und CO zu $[Fe(CO)_2(ttd)]$

1.07 g (5 mmol) $C_6H_{14}S_2$ ($\cong ttd-H_2$) in 100 ml THF werden mit 10 mmol Butyllithium versetzt, wobei ein farbloser voluminöser Niederschlag von Li_2ttd ausfällt, der durch Zugabe von 2 ml MeOH wieder aufgelöst wird. In die klare Lösung werden unter Rühren 0.99 g (5 mmol) $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ in 100 ml THF eingetropft, wobei man eine tiefdunkelrote klare Lösung erhält. Nach 2 h CO-Einleiten beginnen sich die himbeerroten, feinen Kristalle von $[Fe(CO)_2(ttd)]$ am Boden des Reaktionsgefässes abzuscheiden. Man leitet weitere 7 h CO ein, dekantiert die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit 100 ml H_2O und 100 ml Et_2O und trocknet 3 h im Hochvakuum. Ausbeute 110 mg, 6.8% d.Th. bezogen auf eingesetztes $ttd-H_2$.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung in grosszügiger Weise unterstützt, wofür wir unseren herzlichen Dank aussprechen möchten.

Literatur

- 1 D. Sellmann, R. Gerlach und K. Jödden, *J. Organometal. Chem.*, **178** (1979) 433.
- 2 vergl. dazu (a) T.E. Wolff, J.M. Berg, C. Warrick, K. Hodgson, R.H. Holm und R.R. Frankel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 4630 und dort angegebene Literatur sowie, (b) G. Christou, C.D. Garner und F.E. Mabbs, *Inorg. Chim. Acta*, **29** (1978) L189.
- 3 (a) D. Sellmann und E. Unger, *Z. Naturforsch. B*, **34** (1979) 1096; (b) D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Huttner und A. Frank, *ibid.*, **33** (1978) 1341; (c) D. Sellman und E. Unger, *ibid.*, **33** (1978) 1438; (d) D. Sellmann, P. Kreutzer und E. Unger, *ibid.*, **33** (1978) 190.
- 4 T. Herskovitz, B.V. De Pamphilis, W.O. Gillum und R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1426.
- 5 L. Que, Jr., M.A. Bobrik, J.A. Ibers und R.H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4168.
- 6 E.J. Laskowski, R.B. Frankel, W.O. Gillum, G.C. Papaefthymiou, J. Renaud, J.A. Ibers und R.H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 5322.
- 7 D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baenziger, D.G. Holak, A. Kostikas, A. Simopoulos und V. Petrouleas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5721.
- 8 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **4** (1974) 149.
- 9 I. Degani und R. Fochi, *Synthesis*, **7** (1976) 741.
- 10 J. Bradshaw, *J. Heterocycl. Chem.*, **11** (1974) 45.