

ÜBERGANGSMETALL–THIOKETEN-KOMPLEXE

IX *. DARSTELLUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON ZWEIKERNIGEN THIOACYL- UND THIOALDEHYD-EISEN-KOMPLEXEN

HENNING UMLAND und ULRICH BEHRENS*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. Oktober 1984)

Summary

The thioketene iron cluster $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$ (II) reacts with H^- to give the anionic thioacyl complex $[(C_{11}H_{19}S)Fe_2(CO)_6]^-$ (IV). $(PPh_3)Au^+$ and Hg^{2+} are taken up by IV to form the neutral thioacyl clusters V and VI. The crystal structure of the gold complex V has been determined by X-ray diffraction.

Protonation of IV results in cleavage of the cluster to afford the half-opened dinuclear thioaldehyde complex VII, which can be stabilized by adding PPh_3 (formation of VIII). The structure of the thioaldehyde complex VIII has also been determined by X-ray diffraction.

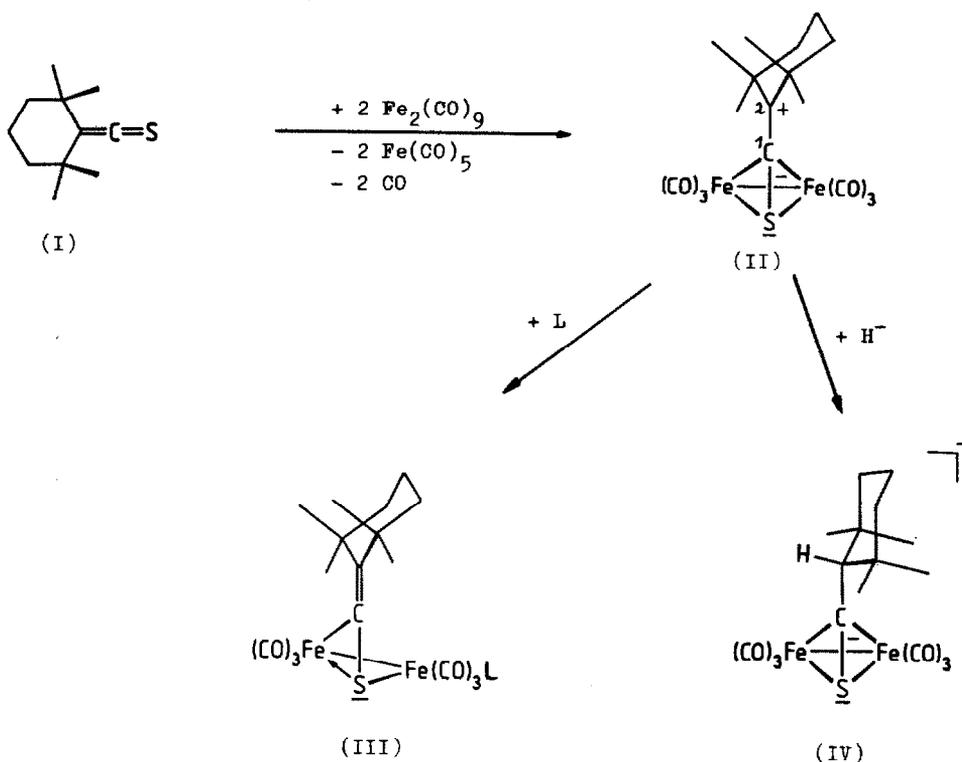
Zusammenfassung

Der Thioketen-Eisen-Cluster $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$ (II) reagiert mit H^- zum anionischen Thioacyl-Komplex $[(C_{11}H_{19}S)Fe_2(CO)_6]^-$ (IV). $(PPh_3)Au^+$ und Hg^{2+} werden von IV unter Bildung der neutralen Thioacyl-Cluster V und VI addiert. Die Kristallstruktur des Goldkomplexes V wurde röntgenographisch bestimmt. Die Protonierung von IV führt zur Spaltung des Clusters und liefert den halbgeöffneten, zweikernigen Thioaldehyd-Komplex VII, der durch Zugabe von PPh_3 stabilisiert werden kann (Bildung von VIII). Die Struktur des Thioaldehyd-Komplexes VIII wurde ebenfalls röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

Vor zwei Jahren beschrieben wir den Thioketen-Eisen-Komplex $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$ (II), der in praktisch quantitativer Ausbeute aus dem stabilen Thioketen I

* Teil VIII siehe Ref. 1.



SCHEMA 1

und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entsteht [2]. Nucleophile L (z.B. Phosphane, Arsane, Stibane, Phosphite, Methyltriphenylphosphoran) werden von II am Eisenatom addiert, wobei die halbgeöffneten Cluster III entstehen [1]. Demgegenüber lagert sich das Hydridion aus BH_4^- an das "Carbenium-Ion" C(2) an, wobei der tetraedrische Cluster erhalten bleibt. Dabei entsteht irreversibel der gelbe anionische Komplex IV, der sich in Form des praktisch luftstabilen Tetraphenylphosphoniumsalzes in guter Ausbeute isolieren lässt [2].

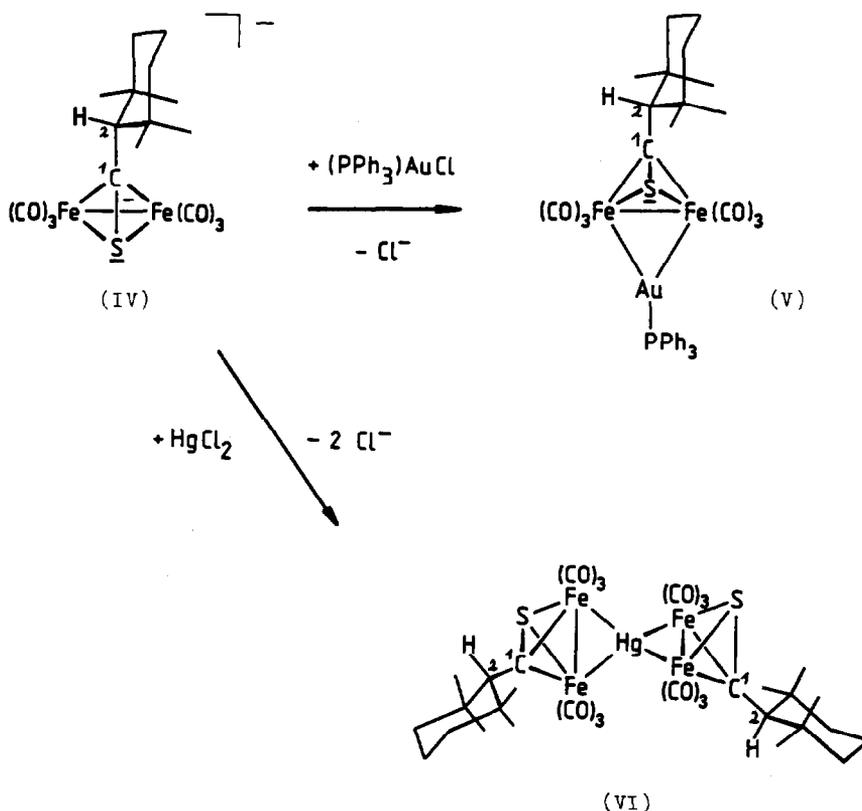
Mit der Verbindung IV wurde erstmals ein Thioacyl-Komplex dargestellt, in dem der Ligand $\mu_2\text{-C}$, $\mu_2\text{-S}$ -koordiniert vorliegt.

Bei den bisher bekannten Vertretern dieser noch wenig erforschten Substanzklasse (es sind bisher nur Komplexe mit Osmium als Zentralatom synthetisiert worden) tritt der Thioacylrest entweder $\sigma(\text{C})$ - oder $\eta^2(\text{C,S})$ -gebunden auf [3].

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen des anionischen Thioacyl-Komplexes IV mit $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$, HgCl_2 und HCl beschrieben.

Reaktion des Thioacyl-Komplexes IV mit $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$ und HgCl_2

Das Anion des Komplexes IV reagiert mit Chloro-triphenylphosphan-gold $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]$ unter Eliminierung von Cl^- zu dem orangefarbenen, elektrisch neutralen Thioacyl-Komplex V. Dabei wird das $(\text{PPh}_3)\text{Au}^+$ -Fragment derart an den tetraedrischen Cluster IV angelagert, dass die beiden Eisenatome vom Gold überbrückt werden. Die Struktur von V wurde röntgenographisch bestimmt.



SCHEMA 2

Bei der Umsetzung von IV mit Quecksilberchlorid kommt es zu einer ähnlichen Reaktion, bei der das Hg^{2+} -Ion zwei Anionen IV addiert. Der dabei entstehende Neutralkomplex VI ist wie die Verbindung V orange-rot gefärbt.

Die spektroskopischen Daten der Komplexe IV, V und VI sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Naturgemäß sind sich sowohl die ^1H -NMR-Spektren als auch die ^{13}C -NMR-Spektren sehr ähnlich. Wegen der freien Rotation um die C(1)–C(2)-Achse und der Spiegelebene im Fe,Fe,S,C-Tetraeder beobachtet man für die vier Methylgruppen nur zwei verschiedene Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die Resonanz des Atoms C(1) der Thioacylkomplexe ist im Vergleich zur Stammverbindung II nahezu unverändert [108.8 (IV), 119.2 (V), 117.6 (VI); 118.7 (II) ppm]. Dagegen zeigt Atom C(2) wegen der Änderung der Hybridisierung nach sp^3 naturgemäß eine starke Hochfeldverschiebung [64.2 (IV), 65.1 (V), 66.1 (VI); 219.3 (II) ppm]. Innerhalb der beiden äquivalenten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente der Thioacylkomplexe erfolgt bei Raumtemperatur ein schneller CO-Austausch, so dass bei allen Verbindungen nur ein einziges CO-Signal im ^{13}C -NMR Spektrum zu beobachten ist.

Röntgenstrukturanalyse des Thioacyl-Komplexes V [4]

Einkristalle von V wurden durch langsames Einengen einer Lösung des Komplexes in Ether/Methanol erhalten.

TABELLE 1
IR-, ¹H-NMR- UND ¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE ^a

Komplex	IR (cm ⁻¹) [ν(CO)]	¹ H-NMR (CDCl ₃ ; 80 MHz; ppm)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ ; 22.63 MHz) (ppm)		
			δ(CO)	δ(CS) δ(CCS)	
<i>(a) Thioacyl-Komplexe</i>					
IV (PPh ₄ ⁺ -Salz)	2016s, 1963vs, 1922s, 1908sh (CH ₂ Cl ₂)	1.01, 1.16 (s, CH ₃); 1.26 (m, CH ₂); 2.68 (s, CH); 7.71 (m, Ph ₄ P ⁺)	217.1	108.8 64.2	18.9, 21.6, 35.0, 36.4, 45.1 [restl. Thioacylligand]; 117.3 (d), 131.3 (d), 134.1 (d), 136.3 [Ph ₄ P ⁺]
V	2035w, 2005vs, 1961s, 1943s (CH ₂ Cl ₂)	1.13, 1.19 (s, CH ₃); 1.43 (m, CH ₂); 3.01 (s, CH); 7.47 (m, PPh ₃)	212.0	119.2 65.1	18.7, 22.1, 34.7, 36.8, 45.2 [restl. Thioacylligand]; 129.0 (d), 130.9 (d), 131.2 (d), 133.5 (d) [PPh ₃]
VI	2045sh, 2035vs, 1989sh, 1981s 1958sh (CH ₂ Cl ₂)	1.14, 1.19 (s, CH ₃); 1.45 (m, CH ₂); 2.90 (s, CH)	209.5	117.6 66.1	18.5, 22.0, 34.4, 36.8, 44.9 [restl. Thioacylligand]
<i>(b) Thioaldehyd-Komplexe</i>					
VII	2094m, 2075s, 2034vs, 2005vs (n-Hexan)	1.01, 1.13, 1.21, 1.24 (s, CH ₃); 1.32 (m, CH ₂); H(1) verdeckt; 2.60 (d, J 8 Hz, H(2))	212.3 206.6	66.4 64.7	18.6, 21.9, 22.5, 34.4, 35.5, 36.2, 37.1, 43.5, 43.8 [restl. Thioaldehydligand]
VIII	2058s, 2047sh, 2010vs, 1980vs, 1977sh, 1953m (n-Hexan)	0.98, 0.99, 1.17, 1.21 (s, CH ₃); 1.31 (m, CH ₂); 1.49 (d, J 7 Hz, H(1)); 2.61 (d, J 7 Hz, H(2)) 7.44 (m, Ph)	214.7 212.6 (d, J(CP) 10 Hz)	66.6 62.9	18.8, 21.6, 22.4, 34.5, 35.5, 36.4, 37.0, 43.6, 44.3 [restl. Thioaldehydligand]; 128.7 (d), 130.5, 132.7 (d), 134.0 (d) (Ph)

^a ³¹P-NMR-Daten (CH₂Cl₂): V 52.3; VIII 52.7 ppm.

TABELLE 2
ATOMKOORDINATEN VON V

Atom	x/a	y/b	z/c
<i>Molekül 1</i>			
Au	0.7265(1)	0.2771(1)	0.4756(1)
Fe(1)	0.7620(2)	0.0821(2)	0.5559(2)
Fe(2)	0.6623(2)	0.1541(2)	0.4416(2)
P	0.7611(4)	0.4208(3)	0.4607(3)
S	0.6354(4)	0.0341(4)	0.5567(3)
C(1)	0.7430(13)	0.0191(13)	0.4859(11)
C(2)	0.8074(14)	-0.0743(12)	0.4667(13)
C(3)	0.8644(16)	-0.0539(15)	0.3741(14)
C(4)	0.9360(18)	-0.1512(17)	0.3678(15)
C(5)	0.8835(22)	-0.2316(19)	0.3859(16)
C(6)	0.8306(19)	-0.2537(16)	0.4750(16)
C(7)	0.7486(18)	-0.1629(17)	0.5016(14)
C(8)	0.9326(17)	0.0181(16)	0.3578(13)
C(9)	0.8040(18)	-0.0073(19)	0.3079(12)
C(10)	0.7234(20)	-0.1964(15)	0.5929(14)
C(11)	0.6575(19)	-0.1392(20)	0.4669(18)
C(12)	0.5615(16)	0.2554(15)	0.4613(12)
C(13)	0.5981(18)	0.1298(15)	0.3878(13)
C(14)	0.7385(13)	0.2176(15)	0.3500(14)
C(15)	0.8760(17)	0.1162(14)	0.5042(11)
C(16)	0.8148(17)	-0.0277(18)	0.6262(13)
C(17)	0.7089(14)	0.1495(14)	0.6294(12)
C(18)	0.7538(15)	0.4283(14)	0.5595(13)
C(19)	0.6954(14)	0.5072(16)	0.5829(11)
C(20)	0.6850(19)	0.5048(18)	0.6636(13)
C(21)	0.7421(21)	0.4250(21)	0.7129(14)
C(22)	0.8090(23)	0.3451(19)	0.6836(17)
C(23)	0.8151(20)	0.3463(17)	0.6069(13)
C(24)	0.6856(14)	0.5346(13)	0.4079(12)
C(25)	0.7148(16)	0.6265(14)	0.3727(12)
C(26)	0.6541(16)	0.7076(15)	0.3342(13)
C(27)	0.5613(18)	0.7076(14)	0.3314(12)
C(28)	0.5353(17)	0.6154(18)	0.3660(13)
C(29)	0.5953(16)	0.5227(15)	0.4061(13)
C(30)	0.8851(15)	0.4297(12)	0.4038(12)
C(31)	0.9214(15)	0.3895(18)	0.3408(13)
C(32)	1.0150(18)	0.3974(18)	0.2964(16)
C(33)	1.0771(19)	0.4402(19)	0.3124(17)
C(34)	1.0376(16)	0.4797(19)	0.3753(15)
C(35)	0.9441(15)	0.4754(13)	0.4202(13)
O(1)	0.4943(10)	0.3128(12)	0.4729(9)
O(2)	0.5530(12)	0.1209(13)	0.3527(10)
O(3)	0.7862(12)	0.2544(12)	0.2900(9)
O(4)	0.9523(11)	0.1326(13)	0.4708(10)
O(5)	0.8499(15)	-0.0971(12)	0.6706(11)
O(6)	0.6755(12)	0.1818(12)	0.6794(10)
<i>Molekül 2</i>			
Au	0.6848(1)	0.7167(1)	1.0718(1)
Fe(1)	0.6659(2)	0.6165(2)	0.9841(2)
Fe(2)	0.6171(2)	0.5509(2)	1.1435(2)
P	0.7207(4)	0.8531(4)	1.0722(3)
S	0.5629(4)	0.5208(4)	1.0602(3)

fortgesetzt

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c
C(1)	0.6851(14)	0.4774(12)	1.0624(11)
C(2)	0.7444(16)	0.3748(14)	1.0765(11)
C(3)	0.7007(18)	0.2971(13)	1.0677(13)
C(4)	0.7626(15)	0.1936(11)	1.0837(11)
C(5)	0.8687(21)	0.1917(19)	1.0455(17)
C(6)	0.9153(18)	0.2598(19)	1.0633(17)
C(7)	0.8540(17)	0.3679(16)	1.0354(18)
C(8)	0.6824(22)	0.3287(19)	0.9784(14)
C(9)	0.6081(19)	0.2835(15)	1.1299(14)
C(10)	0.8792(18)	0.4154(18)	0.9382(15)
C(11)	0.8925(15)	0.4232(19)	1.0714(18)
C(12)	0.5841(18)	0.7351(15)	0.9638(14)
C(13)	0.6758(18)	0.5974(16)	0.8919(15)
C(14)	0.7836(26)	0.6462(18)	0.9435(14)
C(15)	0.5178(17)	0.6470(21)	1.1704(11)
C(16)	0.7146(19)	0.5415(14)	1.1836(12)
C(17)	0.5788(15)	0.4524(16)	1.2310(15)
C(18)	0.6182(14)	0.9177(12)	1.1317(10)
C(19)	0.5257(17)	0.9304(14)	1.1222(12)
C(20)	0.4436(21)	0.9780(18)	1.1676(15)
C(21)	0.4550(19)	1.0151(15)	1.2184(13)
C(22)	0.5497(23)	1.0051(18)	1.2268(14)
C(23)	0.6321(19)	0.9590(17)	1.1822(15)
C(24)	0.8270(14)	0.8300(14)	1.1113(12)
C(25)	0.8773(16)	0.9057(18)	1.0917(14)
C(26)	0.9609(18)	0.8811(23)	1.1232(16)
C(27)	0.9893(23)	0.7920(29)	1.1758(22)
C(28)	0.9394(19)	0.7215(23)	1.1964(15)
C(29)	0.8576(17)	0.7337(18)	1.1656(14)
C(30)	0.7510(15)	0.9449(15)	0.9717(12)
C(31)	0.8146(21)	0.9023(20)	0.9137(16)
C(32)	0.8477(18)	0.9704(18)	0.8368(15)
C(33)	0.8145(18)	1.0686(19)	0.8180(13)
C(34)	0.7453(19)	1.1112(17)	0.8747(16)
C(35)	0.7136(18)	1.0437(17)	0.9560(14)
O(1)	0.5233(15)	0.8044(14)	0.9566(12)
O(2)	0.6809(17)	0.5891(17)	0.8320(11)
O(3)	0.8569(14)	0.6687(14)	0.9165(11)
O(4)	0.4515(14)	0.7031(13)	1.1881(11)
O(5)	0.7752(15)	0.5260(13)	1.2179(11)
O(6)	0.5547(14)	0.3908(13)	1.2873(11)

Kristalldaten: $C_{35}H_{34}AuFe_2O_6PS$; Kristallgrösse $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm. Triklin, $P\bar{1}$, a 1486.0(3), b 1515.6(4), c 1850.2(5) pm, α 66.82(2), β 71.39(2), γ 71.79(2)°, V 3546×10^6 pm³, $Z = 4$, d (ber.) 1.728 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 48.7 cm⁻¹.

Auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden 5414 unabhängige, signifikante Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$); Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ > 2\theta > 46^\circ$ gemessen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome konvergierte gegen $R = 0.061$ (Einheitsgewichte).

TABELLE 3
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) VON V

Atome	Molekül 1	Molekül 2
Fe(1)–Fe(2)	265.1(4)	264.4(4)
Fe(1)–Au	270.0(3)	274.0(4)
Fe(2)–Au	268.3(4)	268.1(3)
Fe(1)–S	221.3(7)	219.9(6)
Fe(2)–S	220.5(5)	219.3(8)
Fe(1)–C(1)	200.9(25)	202.6(15)
Fe(2)–C(1)	201.8(16)	204.0(21)
Fe–CO	181(2) ^a	180(2) ^a
Au–P	228.4(6)	229.4(7)
Au···S	388.8(7)	403.0(7)
S–C(1)	173.0(17)	173.6(21)

^a Mittelwerte.

Diskussion der Molekülstruktur von V

Die Atomkoordinaten von V finden sich in Tab. 2. Tabelle 3 enthält ausgewählte Bindungslängen, Tab. 4 ausgewählte Winkel, Fig. 1 zeigt eine SCHAKAL-Darstellung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Die asymmetrische Einheit wird von zwei Molekülen V gebildet, die sich in den Abständen und Winkeln nur wenig voneinander unterscheiden. Die Koordinations-

TABELLE 4
AUSGEWÄHLTE WINKEL (°) VON V

Atome	Molekül 1	Molekül 2
Fe(1)–Au–Fe(2)	59.0(1)	58.4(1)
Fe(1)–Au–P	142.6(2)	148.1(1)
Fe(2)–Au–P	157.9(2)	153.3(1)
Au–Fe(1)–Fe(2)	60.2(1)	59.7(1)
Au–Fe(1)–S	104.2(2)	108.9(2)
Fe(2)–Fe(1)–S	53.0(1)	52.9(2)
Au–Fe(1)–C(1)	105.5(4)	100.7(7)
Fe(2)–Fe(1)–C(1)	49.0(5)	49.7(6)
S–Fe(1)–C(1)	48.1(5)	48.3(6)
Au–Fe(2)–Fe(1)	60.8(1)	61.9(1)
Au–Fe(2)–S	105.0(2)	111.2(2)
Fe(1)–Fe(2)–S	53.3(2)	53.1(2)
Au–Fe(2)–C(1)	105.9(7)	102.2(5)
Fe(1)–Fe(2)–C(1)	48.7(7)	49.2(4)
S–Fe(2)–C(1)	48.1(5)	48.3(7)
Fe(1)–S–Fe(2)	73.7(2)	74.0(2)
Fe(1)–S–C(1)	59.8(9)	60.7(6)
Fe(2)–S–C(1)	60.3(5)	61.3(8)
Fe(1)–C(1)–Fe(2)	82.3(8)	81.1(7)
Fe(1)–C(1)–S	72.1(8)	71.1(6)
Fe(2)–C(1)–S	71.6(6)	70.5(7)
Fe(1)–C(1)–C(2)	127.2(15)	146.2(13)
Fe(2)–C(1)–C(2)	145.2(15)	128.5(14)
S–C(1)–C(2)	130.2(13)	129.3(18)

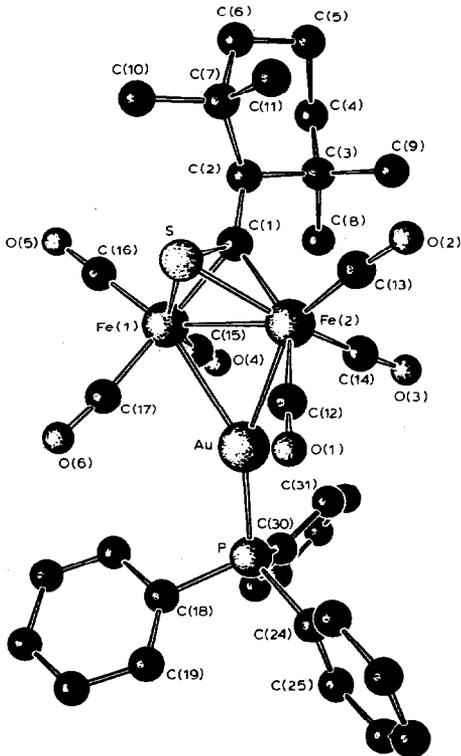


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung von V (Molekül 1).

verhältnisse an den Eisenatomen erinnern an die des Enneacarbonyldieisens, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [5]. So stehen die endständigen CO-Gruppen auf Deckung, während die Brückenatome C,S und Au eine "staggered"-Konformation zu den CO-Gruppen einnehmen. Der Fe-Fe-Abstand im Komplex V [265.1(4) bzw. 264.4(4) pm] ist allerdings deutlich grösser als im $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [253.3(1) pm].

Der Thioacyl-Ligand ist – wie das Thioketen bei der Stammverbindung II – μ_2 -C, μ_2 -S-kordiniert, so dass nach wie vor die aus den Atomen Fe(1), Fe(2), S und C(1) zusammengesetzte tetraedrische Einheit existiert. Im Tetraeder des Komplexes V werden aber deutlich andere Bindungslängen beobachtet als bei Verbindung II. Dort ist insbesondere der Fe-Fe-Abstand [251.8(2) pm] kürzer (13 pm) als bei V [2]. Das $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}$ -Fragment ist so angeordnet, dass das Goldatom die Fe-Fe-Bindung überbrückt [Fe-Au-Abstände: 270.0(3), 268.3(4) bzw. 274.0(4), 268.1(3) pm]. Im Vergleich zum Komplex $(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_3\text{Fe-Au}(\text{PPh}_3)$, in dem die Fe-Au-Bindungslänge 251.9(1) pm beträgt [6], beobachtet man im Komplex V um 16 bis 22 pm längere Fe-Au-Abstände. Dagegen ist die Au-P-Länge mit 228.4(6) bzw. 229.4(7) pm normal.

Der Winkel, den die Dreiecksfläche Fe(1), Au, Fe(2) mit der Fläche Fe(1), S, Fe(2) bildet, beträgt 141.8° (Molekül 1) bzw. 155.9° (Molekül 2). Zwischen den Flächen Fe(1), Au, Fe(2) und Fe(1), C(1), Fe(2) wird ein Winkel von 155.1° (Molekül 1) bzw. 140.8° (Molekül 2) gefunden. Hier unterscheiden sich also beide symmetrieunabhängigen Moleküle deutlich voneinander. Eine Gold-Schwefel-Bin-

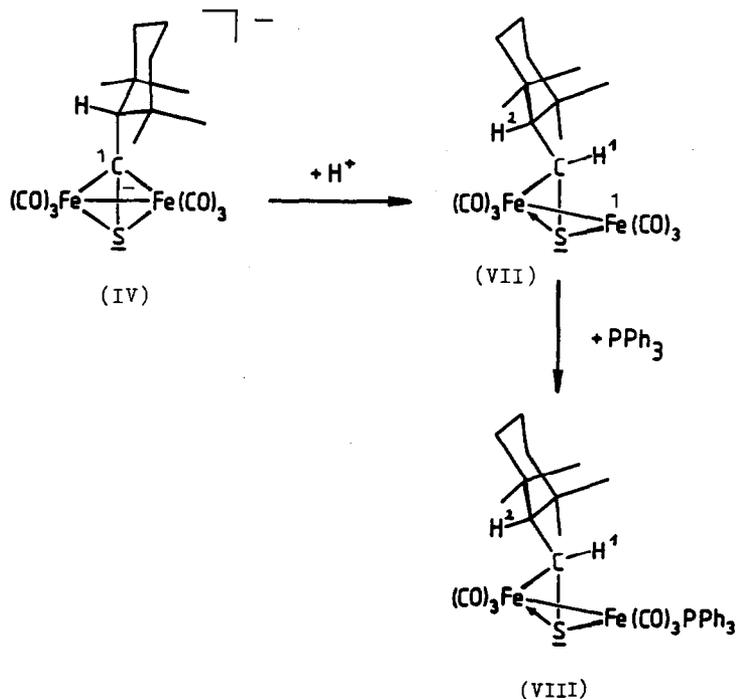
ung liegt nicht vor [Abstand Au–S: 388.8(7) pm (Molekül 1); 403.0(7) pm (Molekül 2)].

Darstellung von Thioaldehyd-Komplexen durch Protonierung des anionischen Thioacyl-Komplexes IV

In den letzten Jahren wurden mehrere ein-, zwei- und dreikernige Komplexe des Thioformaldehyds synthetisiert [7–9]. Komplexe von höheren Homologen des Thioformaldehyds sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. Der aus dem Thioketen-Eisen-Cluster II durch Addition eines Hydrid-Ions hervorgegangene Thioacyl-Komplex IV eröffnet nun einen präparativen Zugang zu solchen Thioaldehyd-Komplexen.

Wird das Natrium- oder Tetraphenylphosphoniumsalz des Anions IV in methanolischer Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert, so findet der elektrophile Angriff eines Protons an das Atom C(1) statt. Unter Spaltung des Clusters an einer der beiden C(1)–Fe-Bindungen entsteht dabei der ungeladene Thioaldehyd-Komplex VII, der das koordinativ ungesättigte Atom Fe(1) enthält. Eine Formulierung von Verbindung VII mit einer Fe–Fe-Doppelbindung ist nicht auszuschliessen; es besäßen dann beide Eisenatome eine 18-Elektronenkonfiguration.

Komplex VII stellt ein rotes, leicht zersetzliches Öl dar, das aus dem Reaktionsansatz mit Pentan extrahiert werden kann. Nach der kryoskopischen Molmassenbestimmung liegt VII sowohl in Benzol als auch in Diöxan monomer vor. Komplex VII ist nur wenig luftempfindlich, bei Raumtemperatur erfolgt allmähliche Zersetzung.



SCHEMA 3

VII addiert bereitwillig ein Molekül PPh_3 unter Bildung des stabilen Komplexes VIII. Die violette, kristalline Verbindung kann in hoher Ausbeute dadurch erhalten werden, dass man die methanolische Lösung von IV vor dem Ansäuern mit der berechneten Menge PPh_3 versetzt und erst dann konz. HCl hinzugibt. Die Struktur von VIII wurde röntgenographisch bestimmt.

TABELLE 5
ATOMKOORDINATEN VON VIII

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe(1)	-0.1104(1)	0.1509(1)	0.1748(1)
Fe(2)	-0.1701(1)	0.0393(1)	0.2912(1)
S	-0.3054(1)	0.1578(1)	0.2375(1)
P	-0.1045(1)	0.2901(1)	0.1056(1)
O(1)	-0.1725(5)	-0.1605(3)	0.1459(3)
O(2)	-0.3213(4)	-0.0944(3)	0.3776(3)
O(3)	0.1255(4)	0.0466(4)	0.4104(3)
O(4)	0.1038(3)	0.2949(3)	0.3368(2)
O(5)	-0.3150(4)	-0.0020(3)	0.0140(2)
O(6)	0.1234(4)	0.0171(3)	0.1317(3)
C(1)	-0.2222(4)	0.1931(3)	0.3563(3)
C(2)	-0.3054(4)	0.2114(3)	0.4330(3)
C(3)	-0.2056(5)	0.2917(4)	0.5224(3)
C(4)	-0.2836(7)	0.3023(5)	0.6006(3)
C(5)	-0.4367(7)	0.3384(5)	0.5764(4)
C(6)	-0.5291(6)	0.2540(5)	0.4926(4)
C(7)	-0.4692(5)	0.2372(4)	0.4060(3)
C(8)	-0.4932(6)	0.3372(5)	0.3656(4)
C(9)	-0.5639(5)	0.1342(5)	0.3365(4)
C(10)	-0.1638(7)	0.4081(4)	0.5140(4)
C(11)	-0.0625(6)	0.2394(5)	0.5516(4)
C(12)	-0.1712(5)	-0.0812(4)	0.2022(4)
C(13)	-0.2636(5)	-0.0394(4)	0.3457(3)
C(14)	0.0110(5)	0.0455(4)	0.3638(4)
C(15)	0.0185(4)	0.2378(4)	0.2753(3)
C(16)	-0.2353(5)	0.0586(4)	0.0760(3)
C(17)	0.0338(5)	0.0717(4)	0.1487(4)
C(18)	-0.1852(4)	0.4163(3)	0.1504(3)
C(19)	-0.1980(4)	0.4431(3)	0.2404(3)
C(20)	-0.2516(5)	0.5416(4)	0.2759(3)
C(21)	-0.2946(5)	0.6126(3)	0.2212(4)
C(22)	-0.2837(5)	0.5866(4)	0.1325(4)
C(23)	-0.2290(5)	0.4887(4)	0.0965(3)
C(24)	0.0844(4)	0.3401(3)	0.1136(3)
C(25)	0.1412(5)	0.4483(4)	0.1527(3)
C(26)	0.2881(5)	0.4799(4)	0.1602(4)
C(27)	0.3751(5)	0.4031(4)	0.1280(3)
C(28)	0.3198(5)	0.2946(4)	0.0885(3)
C(29)	0.1753(4)	0.2626(4)	0.0816(3)
C(30)	-0.1941(4)	0.2564(3)	-0.0168(3)
C(31)	-0.1213(5)	0.2598(4)	-0.0844(3)
C(32)	-0.1951(6)	0.2270(4)	-0.1767(3)
C(33)	-0.3432(6)	0.1903(4)	-0.2041(4)
C(34)	-0.4160(5)	0.1885(5)	-0.1387(4)
C(35)	-0.3446(5)	0.2209(4)	-0.0460(3)

Die spektroskopischen Daten der Komplexe VII und VIII sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Im Vergleich zu den symmetrischen Thioacylkomplexen beobachtet man signalreichere Spektren, die den asymmetrischen Bau der Komplexe belegen. So findet man in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vier getrennte Signale für die Methylgruppen; in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren liefert jedes C-Atom des Liganden ein Signal bei anderer Frequenz. Die Kopplung zwischen H(1) und H(2) von 7 bis 8 Hz zeigt, dass ein vicinales Protonensystem vorliegt, der Angriff des H^+ -Ions bei der Protonierung des Komplexes VII also am Kohlenstoffatom C(1) stattfindet. Die beiden nicht-äquivalenten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen liefern zwei getrennte Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum.

Röntgenstrukturanalyse des Thioaldehyd Komplexes VIII [4]

Einkristalle von VIII wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung der Substanz in Hexan/Dichlormethan erhalten.

Kristalldaten: $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}$: Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 0.1$ mm. Triklin, $P\bar{1}$, a 948.9(7), b 1255.9(5), c 1555.7(10) pm, α 104.10(4), β 104.12(6), γ 91.91(5)°, V 1735×10^6 pm³, $Z = 2$, $d(\text{ber})$ 1.390 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 9.2 cm⁻¹.

Auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden 4650 unabhängige, signifikante Reflexe ($F_0 > 3\sigma(F_0)$); Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan im Bereich $5^\circ > 2\theta > 50^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet (C-H-Länge 108 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt ($U_{\text{H-Atome}} = 0.09$). Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstoff-Parametern konvergierte gegen $R = 0.045$ (Einheitsgewichte).

Die Atomkoordinaten von VIII finden sich in Tab. 5. Tabelle 6 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Fig. 2 zeigt eine SCHAKAL-Darstellung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Man erkennt deutlich, dass der ehemals tetraedrische Cluster IV durch die Addition des Protons an C(1) zu einer schmetterlingsartigen Anordnung der Atome Fe(1), Fe(2), S, C(1) aufgespalten wird. Das S-Atom des Thioaldehydliganden überbrückt beide Fe-Atome, das Thiocarbonyl-C-Atom wird nur von einem Eisen-

TABELLE 6

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND WINKEL (°) VON VIII

Atome		Atome	
Fe(1)–Fe(2)	269.2(1)	Fe(1)–S	228.7(1)
Fe(2)–S	218.5(1)	Fe(2)–C(1)	208.7(4)
Fe(1)–P	227.1(1)	Fe(1)–C(15)	181.1(4)
Fe(1)–C(16)	180.6(4)	Fe(1)–C(17)	178.6(5)
Fe(2)–C(12)	178.2(4)	Fe(2)–C(13)	178.8(5)
Fe(2)–C(14)	180.0(4)	S–C(1)	176.1(4)
C(1)–C(2)	156.1(6)		
Fe(2)–Fe(1)–P	159.0(1)	S–Fe(1)–P	110.1(1)
Fe(2)–Fe(1)–S	51.3(1)	Fe(1)–Fe(2)–S	54.7(1)
Fe(1)–S–Fe(2)	74.0(1)	S–Fe(2)–C(1)	48.6(1)
Fe(2)–S–C(1)	62.8(1)	Fe(2)–C(1)–S	68.6(1)
Fe(1)–S–C(1)	103.0(1)	Fe(2)–C(1)–C(2)	123.9(3)
S–C(1)–C(2)	125.1(3)		

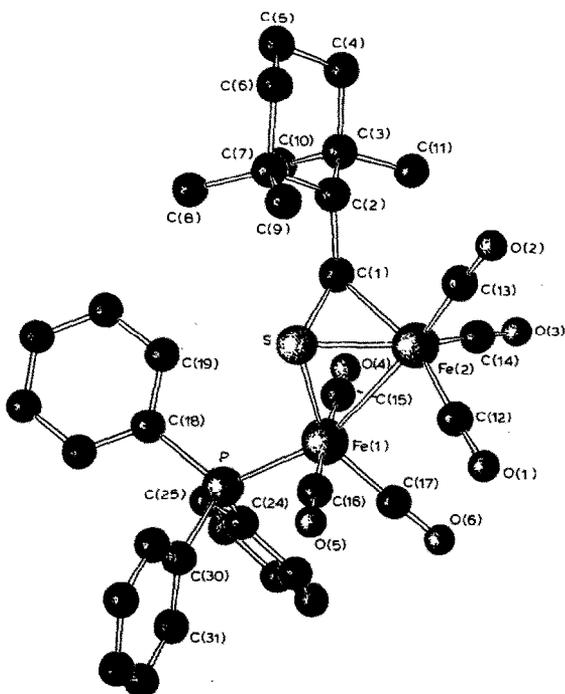
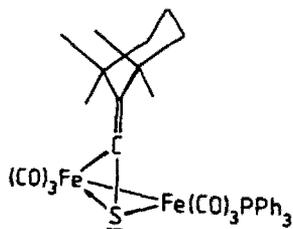


Fig. 2. SCHAKAL-Darstellung von VIII.

atom [Fe(2)] gebunden. Eine völlig analoge S,S,C-Koordination wird in dem zweikernigen Thioketen-Eisen-Komplex IX gefunden [1]. So beobachtet man für VIII und IX z.B. praktisch identische Winkel an den Atomen Fe(1), Fe(2) und S. Der Hauptunterschied zwischen VIII und IX besteht darin, dass bei VIII zwischen den Atomen C(1) und C(2) eine Einfachbindung [156.1(6) pm] besteht, während hier bei IX eine Doppelbindung vorliegt. Formal ist VIII das Hydrierungsprodukt von IX. Gewisse Differenzen bestehen auch in einigen Bindungslängen innerhalb der schmetterlingsartigen Anordnung der Atome Fe(1), Fe(2), S und C(1). So findet man z.B. für VIII einen um 1.7 pm längeren Fe-Fe-Bindungsabstand [269.2(1) pm]. Der Abstand Fe(2)-C(1) ist mit 208.7(4) pm sogar um 10.1 pm grösser als in IX. Auch die S-C(1)-Bindung von VIII [176.1(4) pm] ist geringfügig länger (2.6 pm). Der C-S-Bindungsabstand ist damit etwas grösser als im einkernigen Rheniumkomplex $[(\eta^2\text{-Thioformaldehyd})\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ (174.2(9) pm) [7] und geringfügig kleiner als im dreikernigen Osmiumkomplex $(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Thioformaldehyd})\text{Os}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (178.8(11) pm) [8].



(IX)

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert: Thioketen-Eisen-Komplex II, Thioacyl-Komplex IV [2], $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$ [10]. Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. NMR-Spektren: Bruker WH 90 und WP 80. Röntgen: Syntex P2₁. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 16 diffraktometrisch zentrierten Reflexen. Rechnungen basieren auf folgenden Programmen: LSQ-Verfeinerungen, Abstände und Winkel (SHELX [11]), Direkte Methoden (MULTAN [12]), LSQ-Ebenen (XANADU [13]), Zeichnungen (SCHAKAL [14]).

1. Synthese der Thioacyl-Komplexe V und VI

(a) *Hexacarbonyl(2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthiocarbonyl)triphenylphosphan-aurio*dieisen (V)

Zu einer Lösung von 1.50 g (3.25 mmol) des Thioketen-Komplexes II in 200 ml Methanol tropft man unter Rühren eine frisch bereitete Lösung von 0.25 g (6.6 mmol) NaBH_4 in 50 ml Methanol. Nach einer halben Stunde werden 1.65 g (3.33 mmol) $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$, gelöst in 100 ml Methanol, zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird nach 30 min abfiltriert, mit 30 ml Methanol gewaschen und aus Ether/Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.76 g (59%), orange-rote Kristalle, löslich in Ether und Dichlormethan, schwer löslich in Methanol und Hexan, Fp. 155–165°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.76; H, 3.87; P, 3.77; Fe, 13.69; Au, 21.25. $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{AuFe}_2\text{O}_6\text{PS}$ (922.4) ber.: C, 45.58; H, 3.72; P, 3.36; Fe, 12.11; Au, 21.35%.

(b) *Bis[hexacarbonyl(2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthiocarbonyl)diferrato-Fe-Fe']quecksilber(II)* (VI)

Zu einer Lösung von 1.90 g (2.37 mmol) $\text{PPh}_4^+[(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^-$ (IV) in 150 ml Methanol werden unter Rühren 0.50 g (1.84 mmol) HgCl_2 , gelöst in 50 ml Methanol, gegeben. Nach 10 min wird der Niederschlag abfiltriert, mit 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0.71 g (53%), orange-rotes Pulver, löslich in Ether und Dichlormethan, schwer löslich in Methanol und Hexan, Fp. 180–200°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 36.61; H, 3.35; Fe, 19.26. $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Fe}_4\text{HgO}_{12}\text{S}_2$ (1126.8) ber.: C, 36.24; H, 3.40; Fe, 19.83%.

2. Synthese der Thioaldehyd-Komplexe VII und VIII

(a) *Hexacarbonyl(2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthiocarbalddehyd)dieisen* (VII)

Zu einer Lösung von 1.50 g (3.25 mmol) des Thioketen-Komplexes II in 250 ml Methanol gibt man unter Rühren portionsweise insgesamt 0.25 g (6.6 mmol) NaBH_4 . Nach 30 min setzt man 50 ml Wasser zu und wäscht zweimal mit je 100 ml Hexan. Danach wird die methanolische Phase unter Rühren tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt, bis die Lösung deutlich sauer reagiert (durch Tüpfeln mit H_2O -feuchtem pH-Papier prüfen). Man extrahiert Komplex VII mit 3×100 ml Hexan, schüttelt die Hexanphase mit 100 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und trocknet über

MgSO₄. Dann wird die Lösung i. Vak. auf 20 ml eingengt und an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Laufmittel: Hexan). Das Eluat wird bei Raumtemp. i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand im HV von Lösungsmittelresten befreit (20 min).

Ausbeute 0.71 g (47%), dunkelrotes Öl, leicht löslich in Hexan. Bei Raumtemp. erfolgt allmählich Zersetzung. Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz und ihrer öligen Beschaffenheit wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet. C₁₇H₂₀Fe₂O₆S (464.1). Die kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol bzw. Dioxan liefert die einfache Molmasse.

(b) Hexacarbonyl(2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthiocarbalddehyd)(triphenylphosphan)dieisen (VIII)

Zu einer Lösung von 1.50 g (3.25 mmol) des Thioketen-Komplexes II in 250 ml Methanol gibt man unter Rühren portionsweise insgesamt 0.25 g (6.6 mmol) NaBH₄. Nachdem man 0.86 g (3.28 mmol) gepulvertes PPh₃ zugegeben hat, wird unter weiterem Rühren durch Zutropfen von konz. HCl angesäuert. Nach 10 min setzt man 50 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung zu und extrahiert das Produkt mit 4 × 200 ml Hexan/Toluol-Gemisch (2/1). Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, i. Vak. auf 25 ml eingengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Laufmittel: Hexan/Chloroform). Die Hauptfraktion wird i. Vak. eingedampft und aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 1.23 g (52%), violette Kristalle, leicht löslich in Toluol und Dichlormethan, mässig löslich in Hexan. Fp. 155–160°C(Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 59.15; H, 4.99; P, 4.15; Fe, 15.35. C₃₅H₃₅Fe₂O₆PS (726.4) ber.: C, 57.87; H, 4.86; P, 4.26; Fe, 15.38%.

Literatur

- 1 H. Umland, D. Wormsbächer und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 284 (1985) 353.
- 2 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, Angew. Chem., 95 (1983) 148; Angew. Chem. Suppl., (1983) 156.
- 3 G.R. Clark, T.J. Collins, K. Marsden und W.R. Roper, J. Organomet. Chem., 259 (1983) 215; 157 (1978) C23; T.J. Collins und W.R. Roper, J. Organomet. Chem., 159 (1978) 73.
- 4 Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-51120 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 5 F.A. Cotton und J.M. Troup, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 800.
- 6 F.E. Simon und J.W. Lauher, Inorg. Chem., 19 (1980) 2338.
- 7 W.E. Buhro, A.T. Patton, C.E. Strouse, J.A. Gladysz, F.B. McCormick und M.C. Etter, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1056.
- 8 R.D. Adams, N.M. Golembeski und J.P. Selegue, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 546.
- 9 T.J. Collins und W.R. Roper, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 901 und J. Organomet. Chem., 159 (1978) 73; L. Hofmann und H. Werner, J. Organomet. Chem., 255 (1983) C41; W. Paul und H. Werner, Angew. Chem., 95 (1983) 333, Angew. Chem. Suppl., (1983) 396; M. Herberhold, W. Ehrenreich und W. Bühlmeier, Angew. Chem., 95 (1983) 332; M. Herberhold, W. Jellen und H.H. Murray, J. Organomet. Chem., 270 (1984) 65; H. Werner und W. Paul, Angew. Chem., 96 (1984) 68; R.D. Adams, N.M. Golembeski und J.P. Selegue, Organometallics, 1 (1982) 240; R.D. Adams und D.A. Katahira, Organometallics, 1 (1982) 460.
- 10 C. Kowala und J. Swan, Aust. J. Chem., 19 (1966) 547.
- 11 G. Sheldrick, SHEL-X: Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.
- 12 P. Main, MULTAN 80, Dep. of Physics, University of York, England.
- 13 P. Roberts, G. Sheldrick, XANADU: Programs for Crystallographic Calculations, Cambridge 1975.
- 14 E. Keller, SCHAKAL, ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, 1981.