

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

XVI *. REDOXREAKTIONEN VON Fe⁰- UND Fe^{II}-CARBONYL-KOMPLEXEN MIT VIERZÄHNIGEN THIOETHER-THIOLAT-LIGANDEN DES TYPUS [SC₆H₄SXSC₆H₄S]²⁻, (X = ALKYLBRÜCKE)

DIETER SELLMANN* und WOLFGANG REISSER

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

(Eingegangen den 2. Juli 1985)

Summary

The reaction of LiEt₃H or Na/NH₃ with the Fe^{II} complexes [Fe(dttdd)] (dttdd²⁻ = 2,3,8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecane(-2)), [Fe(SC₆H₄SCMe₂SC₆H₄S)] as well as [Fe(CH₃SC₆H₄S)₂] causes sulfur desalkylation of the S ligands and yields the *o*-benzenedithiolato complex [Fe(S₂C₆H₄)₂]²⁻, which is isolated as NMe₄⁺ and PPh₄⁺ salt. Likewise the coordination of dttdd²⁻ on the Fe⁰ complexes Fe(CO)₅ or [Fe(CO)₃(C₄H₆)] as well as the reaction of [Fe(CO)₂dttdd] with an excess of LiSEt lead to sulfur desalkylation of the dttdd²⁻ ligand yielding [Fe(S₂C₆H₄)₂]²⁻ complexes. The heterogeneous reaction of (NMe₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] as well as (PPh₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] with CO yields (NMe₄)₂[Fe(CO)(S₂C₆H₄)₂] and (PPh₄)₂[Fe(CO)(S₂C₆H₄)₂] respectively, which under CO slowly forms (PPh₄)₄[Fe(CO)₂(S₂C₆H₄)₂]. Mechanisms of the sulfur desalkylation reactions are proposed; key step is always a Fe⁰ complex which forms as an intermediate.

Zusammenfassung

Die Fe^{II}-Komplexe [Fe(dttdd)] (dttdd²⁻ = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2)), [Fe(SC₆H₄SCMe₂SC₆H₄S)] und [Fe(CH₃SC₆H₄S)₂] reagieren mit LiEt₃H oder Na/NH₃ unter Schwefel-Desalkylierung der S-Liganden zu dem *o*-Benzoldithiolato-Komplex [Fe(S₂C₆H₄)₂]²⁻, der als NMe₄⁺- und PPh₄⁺-Salz isoliert wird. Auch die Koordination von dttdd²⁻ an Fe⁰-Carbonylkomplexe wie Fe(CO)₅ oder [Fe(CO)₃(C₄H₆)] sowie die Umsetzung von [Fe(CO)₂dttdd] mit einem LiSEt-Überschuss ergeben unter S-Desalkylierung des dttdd-Liganden [Fe(S₂C₆H₄)₂]²⁻-Komplexe. Die heterogene Reaktion von (NMe₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] und (PPh₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] mit CO liefert (NMe₄)₂[Fe(CO)(S₂C₆H₄)₂] bzw. das ent-

* XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

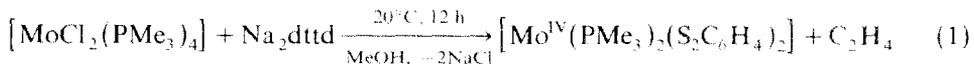
sprechende PPh_4 -Salz, das in einer CO-Atmosphäre langsam zu $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ weiterreagiert. Mechanismen für die S-Desalkylierungsreaktionen werden vorgeschlagen; Schlüsselstufe ist dabei jeweils ein intermediär gebildeter Fe^0 -Komplex.

Einleitung

Übergangsmetall-Schwefel-Zentren bilden essentielle Bestandteile von Redoxenzymen wie Nitrogenasen, Xanthin-Oxidasen, Sulfid-Reduktasen und anderen [2]. Der genaue Aufbau der meisten dieser Zentren ist noch weitgehend ungeklärt, ebenso wie der molekulare Ablauf der betreffenden Redoxreaktionen.

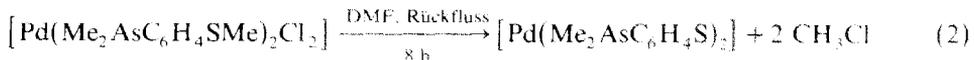
Bei unseren Versuchen, einen tieferen Einblick in die Reaktivität von schwefelkoordinierten Metallzentren zu gewinnen, haben wir kürzlich beobachtet, dass die Knüpfung bzw. Spaltung von Schwefel-Alkylkohlenstoff-Bindungen in Molybdän-Thioether-Komplexen empfindlich sowohl von der Elektronendichte des Molybdän-Zentrums wie der Art des Alkylrestes abhängen und gleichzeitig mit Redoxreaktionen des Molybdän-Zentrums gekoppelt sind.

Die Beobachtung, dass der vierzählige Thioether-thiolat-ligand 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(−2) (= dtttd^{2-}) bei der Reaktion mit $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ schon bei Raumtemperatur unter Verlust der C_2H_4 -Brücke und Bildung von



$[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ nach Gl. 1 desalkyliert wird [1], war aus mehreren Gründen für uns überraschend.

Zum einen ist die Desalkylierung von Thioetherliganden bisher hauptsächlich in Komplexen der d^8 -Metalle Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} sowie Au^{III} beobachtet worden und erfolgt dort erst unter drastischen Reaktionsbedingungen, z.B. in siedendem Dimethylformamid nach Gl. 2 [3], zum anderen ist die Alkylierung von Thiolaten zu



Thioethern gerade dann begünstigt, wenn die Thiolate an relativ elektronenreiche Metallzentren koordiniert sind. Sie kann dann sogar für die Synthesen von Thioethern ausgenutzt werden, die sonst nur schwer oder gar nicht zugänglich sind; Beispiele dafür sind 1,4,7-Trithiacyclononan oder dtttd-H_2 , die durch Alkylierung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]^{2-}$ [4] bzw. $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ [5] oder $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ [6] mit 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ erhalten werden.

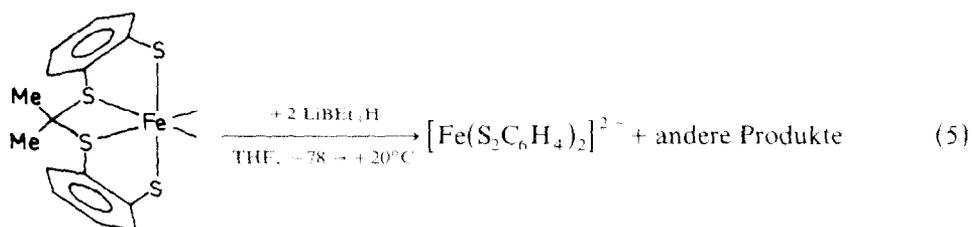
Auch mit Eisen-Komplexen haben wir nunmehr Spaltungsreaktionen des dtttd^{2-} -Liganden beobachtet, die ähnlich wie bei Molybdän empfindlich von der Elektronendichte und den Kolidanden am Fe-Zentrum abhängen.

Ergebnisse und Diskussion

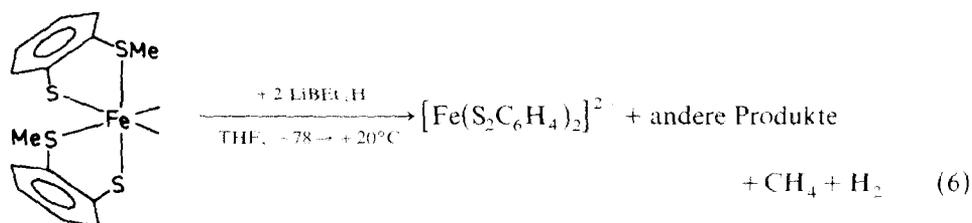
Auf der Suche nach schwefelkoordinierten Eisen-Hydrid-Komplexen, die als Modellverbindungen für die aktiven Zentren von Hydrogenasen [7] dienen können, haben wir kürzlich $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ mit LiBEt_3H umgesetzt, dabei aber nur den Formylkomplex $\text{Li}[\text{Fe}(\text{CHO})\text{CO}(\text{dtttd})] \cdot \text{BEt}_3$ erhalten [8].

deren reduktive Abspaltung als C_2H_4 erfolgen, wie dies kürzlich für die Reaktionen von $dttd^{2-}$ mit elektronenreichen Mo-Komplexen diskutiert wurde [1].

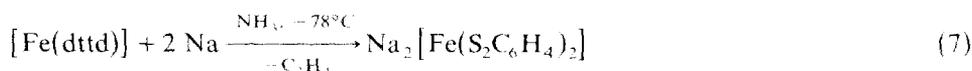
Der in Schema 1 vorgeschlagene Mechanismus lässt sich durch die Beobachtung ähnlicher Reaktionen an Komplexen mit analogen vierzähligen Schwefelliganden stützen. Zu Beginn der Untersuchungen liess sich nicht ausschliessen, dass die Spaltung des $dttd$ -Liganden durch die Deprotonierung einer CH-Bindung in der C_2H_4 -Brücke eingeleitet wird. Solche Deprotonierungen von C_2H_4 -Brücken werden z.B. bei der Reaktion von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (diphos) mit starken Basen wie z.B. $LiCH_3$ beobachtet [11]. Wir setzten daher auch den zu $dttd^{2-}$ analogen Liganden $[SC_6H_4SCMe_2SC_6H_4S]^{2-}$ ein, in dem die beiden 1,2-Benzoldithiolat-Reste durch eine CMe_2 -Brücke verknüpft sind. Bei der Reaktion nach Gl. 5 wird jedoch eine ebenso glatte Desalkylierung beobachtet wie bei Gl. 6, wo die



Methylgruppen der zweizähligen *o*-Methylthiobenzoldithiolato-Liganden abgespalten werden: bei der Reaktion nach Gl. 6 wurden als gasförmige Produkte H_2 und CH_4



identifiziert. Da alle diese Reaktionen rasch und leicht erfolgen, hat es uns nicht mehr überrascht, auch bei der Reaktion nach Gl. 7 die Spaltung des $dttd$ -Liganden

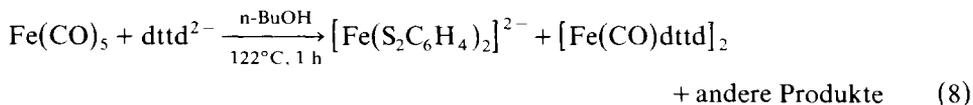


bzw. Bildung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ zu beobachten. Natrium in flüssigem Ammoniak spaltet freies $dttd^{2-}$ allerdings ebenfalls in $C_6H_4S_2^{2-}$ -Ionen; es muss daher offen bleiben, ob die Desalkylierung direkt durch Angriff an der C_2H_4 -Brücke oder über eine vorherige Reduktion des Fe^{II} - zu einem Fe^0 -Zentrum erfolgt.

Das bei den Reaktionen nach Gl. 5–7 gebildete $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Ion lässt sich jeweils als PPh_4^+ -Salz isolieren und zusätzlich chemisch durch CO-Anlagerung zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ ($\nu(\text{CO})$ 1995, 1942 cm^{-1}) sowie dessen nachfolgende Alkylierung mit 1,2- $C_2H_4Br_2$ zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ [6] identifizieren.

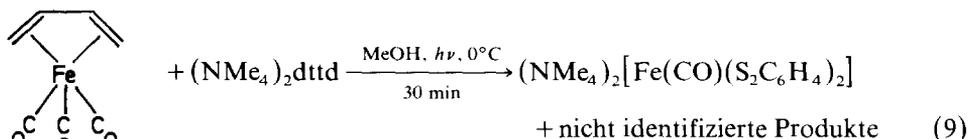
Die bisher beschriebenen Versuche wiesen darauf hin, dass der $dttd$ -Ligand durch Koordination an Fe^0 -Zentren labilisiert und gespalten wird. Wir haben trotzdem versucht, solche $[\text{Fe}^0\text{dttd}]^{2-}$ -Komplexe noch auf anderen Wegen zu erhalten und dazu Na_2dttd mit Fe^0 -Komplexen wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]$ umgesetzt.

Bei der Umsetzung nach Gl. 8 wird erst beim Erhitzen eine Reaktion beobachtet.



Neben wenig (ca. 7%) $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dtdt}]_2$ [6], das aus der Lösung ausfällt und IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch identifiziert wurde, entsteht jedoch hauptsächlich (86%) wieder $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$, das als $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ isoliert wurde.

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]$ mit $(\text{NMe}_4)_2\text{dtdt}$ in siedendem MeOH wird auch nach 4 h noch keine Reaktion beobachtet. Bei UV-Bestrahlung tritt nach Gl. 9 aber bereits bei 0°C eine Reaktion ein, die ebenfalls zur Spaltung der dtdt-Liganden führt

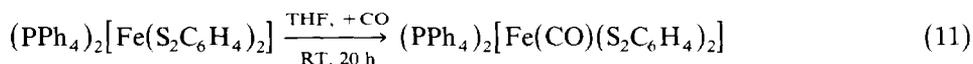


Aus der zunächst klaren dunkelbraunen Lösung fallen dabei blauschwarze Kristalle aus, die als $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ identifiziert wurden. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ spaltet leicht CO ab und liess sich bei der Umsetzung nach Gl. 9 nicht elementaranalytisch rein erhalten. Es bildet sich auch, wenn man das schwerlösliche $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ in THF suspendiert und nach Gl. 10 umsetzt:



Die ockerfarbenen Kristalle des Ausgangsproduktes wandeln sich dabei in blaugrüne Mikrokristalle des CO-Komplexes um, der anhand seiner $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1845 cm^{-1} im IR-Spektrum identifiziert wird. Während sich aus $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ und CO in homogener Phase das $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Ion bildet, entsteht hier – in heterogener Phase – also nur der Monocarbonylkomplex.

Stabiler bezüglich der CO-Abspaltung ist das entsprechende PPh_4^+ -Salz. Man erhält es analysenrein in dunkelbraunen Mikrokristallen nach Gl. 11, wenn man

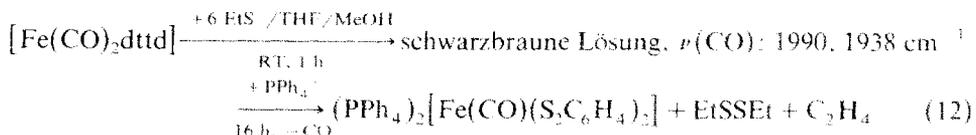


durch eine THF-Suspension von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ 20 h CO leitet. $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ lässt sich im Vakuum unzersetzt trocknen, ist in THF und CH_2Cl_2 praktisch unlöslich und selbst in DMSO nur mässig löslich.

Ungeklärt ist bislang, ob das Anion dieses Salzes einkernig oder über Thiolat-S-Atome verbrückt zweikernig, also als $\{[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}^{4-}$ -Ion vorliegt. Eine zweikernige Struktur lässt sich eventuell aus den IR-Spektren schliessen, die beim Auflösen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ in DMSO beobachtet werden. In KBr weist $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich eine scharfe Bande bei 1870 cm^{-1} auf. In DMSO wird ebenfalls zunächst eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei der gleichen Frequenz beobachtet, die jedoch allmählich verschwindet und durch eine neue $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1853 cm^{-1} ersetzt wird. Sie lässt sich dem DMSO-Solvat $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{DMSO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ zuordnen, denn beim Ausfällen des Salzes durch Zugabe von MeOH zur DMSO-Lösung erhält man $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ mit

der $\nu(\text{CO})$ -Bande (in KBr) bei 1870 cm^{-1} zurück. Längeres Einleiten von CO in DMSO-Lösungen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ergibt in jedem Fall das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ mit Banden bei 1998 sowie 1960 cm^{-1} .

Die Abspaltung der C_2H_4 -Brücke aus dem dttd-Liganden bei den oben beschriebenen Reaktionen lässt sich auf die Bildung einer Fe^0 -Komplex-Zwischenstufe zurückführen. Überraschenderweise wird auch bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-dttd}]$ mit Lithiumethanthiolat, LiSEt, die Abspaltung der C_2H_4 -Brücke beobachtet. Ein vollständiger Reaktionsablauf lässt sich dabei erzielen, wenn man gemäss Gl. 12 einen Überschuss von LiSEt einsetzt.



Die tiefrote Farbe der Lösung verändert sich dabei innerhalb von 1 h nach schwarzbraun und IR-spektroskopisch werden zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1990 und 1938 cm^{-1} beobachtet (s. Fig. 1).

Ihre Lage weist auf die Bildung eines dianionischen $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexes hin, der jedoch nicht $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ sein kann, weil bei Zugabe von PPh_4Br kein $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ausfällt. Vielmehr scheiden sich langsam innerhalb von etwa 16 h die dunkelbraunen Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ aus. In der Reaktionslösung lässt sich ausserdem gaschromatographisch Äthylen nachweisen. Bei der Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile (20°C , Ölpumpenvakuum) erhält man einen Rückstand, der aus $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, LiBr sowie einem viskosen Öl besteht. Letzteres wurde mit CCl_4 abgetrennt, durch Kugelrohrdestillation gereinigt und $^1\text{H-NMR}$ - sowie massenspektroskopisch als Diethyldisulfid, EtSSEt, identifiziert.

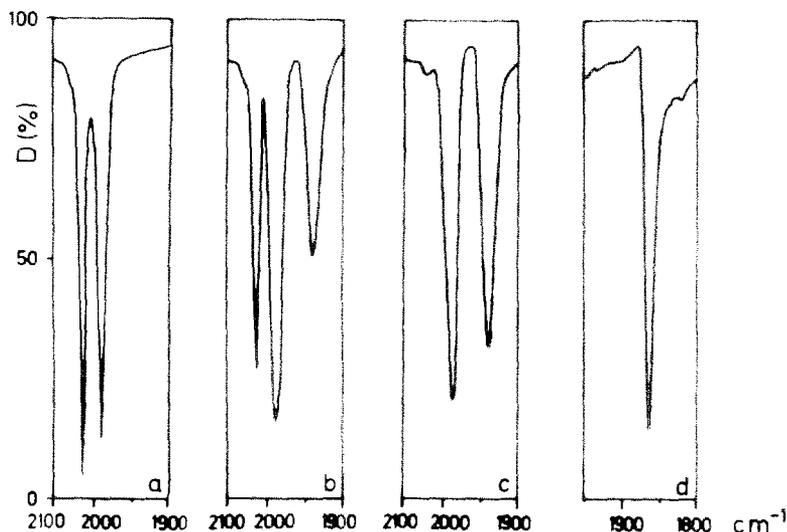
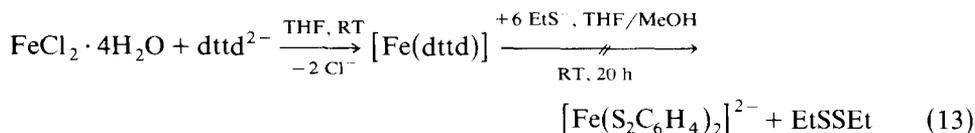


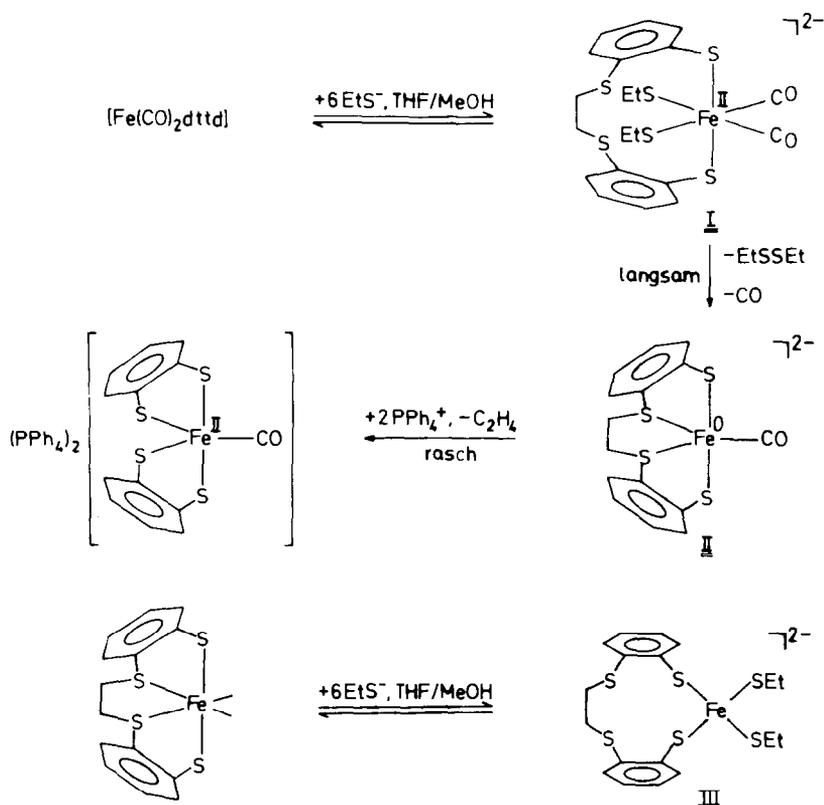
Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren von (a) $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ in THF, (b) nach Zugabe von 2 LiSEt in THF/MeOH (6/1), (c) nach Zugabe von weiteren 4 LiSEt in THF/MeOH und (d) $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ in KBr

Die mit der Bildung der Benzoldithiolato-Liganden verknüpfte Bildung von EtSSEt legt nahe, eine Reduktion des $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ durch EtS^- anzunehmen. Wir haben deswegen erwartet, dass auch bei der Umsetzung nach Gl. 13 eine Spaltung



des dtttd-Liganden unter Oxidation von EtS^- eintreten würde. Eine solche Reaktion liess sich aber nicht beobachten. Nach 20 h Reaktionszeit war kein 1,2-Benzoldithiolato-Komplex nachweisbar, beim Aufarbeiten der Lösung wurde vielmehr unverändertes dtttd- H_2 zurückerhalten.

Wie bei den Umsetzungen von vierzähligen Thioether-thiolat-Liganden mit Mo^{II} -Komplexen beobachtet wurde, können scheinbar geringe Änderungen am Komplex wie auch am Liganden entscheidend für die Spaltung bzw. den Erhalt der vierzähligen Liganden sein. Das unterschiedliche Verhalten von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$ gegenüber LiSEt ist schwierig zu erklären. Ein Versuch der Deutung ist in Schema 2 skizziert.



SCHEMA 2. Deutung des unterschiedlichen Reaktionsverlaufs bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$ mit LiSEt .

TABELLE 1
AUSGEWÄHLTE DATEN

Komplex	¹ H-NMR	IR ^b	μ_{eff} (BM)
	δ (ppm) rel. TMS ^a	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	
(PPh ₄) ₂ [Fe(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	7,5 (m. arom. H)	–	3,51
(NMe ₄) ₂ [Fe(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	–	–	3,59
(PPh ₄) ₂ [Fe(CO)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	7,6 (m. arom. H)	1870	–
(NMe ₄) ₂ [Fe(CO)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	–	1845	–
(PPh ₄) ₂ [Fe(CO) ₂ (S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	7,6 (m. arom. H)	1966 1906	–

^a In DMSO-*d*₆. ^b m = Multiplett; in KBr. ^c Diamagnetisch.

Danach reagiert [Fe(CO)₂dttd] mit EtS⁻ in einer Gleichgewichtsreaktion unter Spaltung von Fe–S(Thioether)-Bindungen zu dem Dianion I. Oxidation der beiden EtS-Liganden zu EtSSEt mit gleichzeitiger Reduktion des Fe-Zentrums, Rückkoordination der beiden Thioether-S-Atome des dttd-Liganden sowie die Abspaltung eines CO-Liganden führen zu dem fünffachkoordinierten edelgaskonfigurierten Fe⁰-Komplex II, aus dem in einer weiteren Redoxreaktion die C₂H₄-Brücke rasch abgespalten wird.

Auch für das CO-freie [Fe(dttd)]-Fragment lässt sich eine Reaktion mit EtS⁻ annehmen, wobei unter Spaltung von Fe–S(Thioether)-Bindungen der anionische Fe-Komplex III gebildet wird; in ihm ist das Fe-Zentrum entweder planar wie in [Fe(S₂C₆H₄)₂]²⁻ [10] oder tetraedrisch wie in [Fe(S₂C₆H₄)₄]²⁻ [12] von vier Thiolat-Schwefelatomen koordiniert.

Der Grund dafür, dass in I ein Elektronentransfer von den EtS-Liganden auf das Fe^{II}-Zentrum erfolgt, in III jedoch nicht, muss dann auf den CO-Liganden beruhen. Sie bewirken, dass das Fe-Zentrum in I elektronenärmer ist als das Zentrum in III und stabilisieren die intermediär gebildete Fe⁰-Zwischenstufe II.

Stützen lässt sich die Deutung cyclovoltammetrisch: [Fe(CO)₂dttd] in THF wird bei -1,8 V irreversibel reduziert, für [Fe(dttd)] lässt sich hingegen unter den gleichen Bedingungen bis -2,6 V (gegen Normal-Kalomelektrode) keinerlei Reduktion beobachten.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt und, soweit möglich, IR-spektroskopisch verfolgt. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: Zeiss IMR 16; ¹H-NMR: JEOL JNM-PMX 60. Gasanalysen wurden mit dem Philips Gaschromatographen PU 4500 (Säulenmaterial Poropack Q der Fa. Serva) durchgeführt. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 W Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Magnetische Momente wurden auf einer Gouy-Waage bestimmt.

o-C₆H₄(SH)₂ [13] wurde nach der angegebenen Literatur, dttd-H₂ analog dem in [6b] für vierzählige Thioether-thiol-Liganden beschriebenen Verfahren erhalten. LiBEt₃H (1 M THF) und *n*-BuLi (1,6 M *n*-Hexan) wurden von der Fa. EGA-Chemie bezogen.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einer Messzelle mit Kalomel-Referenzelektrode, Platin-Arbeitslektrode und Platin-Gegenelektrode durchgeführt; die Strom-Spannungskurven wurden mit einem Voltage Scan Generator Wenking Model VSG 72 sowie einem Potentio-Galvano-Scan Wenking PGS 77 der Fa. Benk registriert.

[Fe(CO)₂dttd]: 1 M in THF, Leitsalz NBu₄BF₄, Spannungsvorschub 200 mV s⁻¹, T 295 K, irreversible Reduktion bei -1.8 V vs. SCE. [Fe(dttd)]: 1 M in THF, Leitsalz NBu₄BF₄, Spannungsvorschub 200 mV s⁻¹, T 295 K, bis -2.6 V vs. SCE war keine Reduktion zu beobachten.

Reaktionen und Synthesen

Umsetzung von [Fe(dttd)] mit LiBEt₃H zu (PPh₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] bzw. (NMe₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂]

992 mg (3.2 mmol) dttd-H₂ in 40 ml THF werden bei -78°C mit 4 ml (≅ 6.4 mmol) n-BuLi in Hexan und bei RT mit 406 mg (3.2 mmol) FeCl₂ versetzt. Anschliessendes Rühren (ca. 30 min) bei 50°C ergibt eine klare, tiefrote Lösung. Sie wird erneut auf -78°C gekühlt, mit 6.4 ml (≅ 6.4 mmol) LiBEt₃H versetzt und auf RT erwärmt. Das dabei entstehende Gas (ca. 80 ml, 3.6 mmol) wird aufgefangen und gaschromatographisch als Gemisch von C₂H₄ und H₂ identifiziert. Aus der tiefbraunen Reaktionslösung fallen beim Zutropfen von 2.7 g (6.4 mmol) PPh₄Br oder von 0.7 g (6.4 mmol) NMe₄Cl, jeweils gelöst in 10 ml MeOH, braune Kristalle (PPh₄-Salz) oder ockerfarbene Mikrokristalle (NMe₄-Salz) aus, die abfiltriert, mit THF und MeOH gewaschen und 20 h im HV getrocknet werden.

(PPh₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂]. Ausbeute 2.26 g (70% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 71.44; H, 5.17. C₆₀H₄₈P₂S₄Fe (1015.01) ber.: C, 70.99; H, 4.77%.

(NMe₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂]: Ausbeute 1.03 g (66% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 50.45; H, 6.86; N, 5.31. C₂₀H₃₂N₂S₄Fe (484.57) ber.: C, 49.57; H, 6.66; N, 5.78%.

Umsetzung von Na₂dttd mit Fe(CO)₅ zu (PPh₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] und [Fe(CO)dttd]₂

496 mg (1.6 mmol) dttd-H₂ in 30 ml n-BuOH und 173 mg (3.2 mmol) NaOMe in 2 ml MeOH werden mit 0.2 ml (1.6 mmol) Fe(CO)₅ zum Sieden erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten beginnen sich braune Mikrokristalle abzuscheiden. Nach 1 h lässt man auf RT abkühlen und filtriert den Feststoff ab, der mit MeOH gewaschen, 2 h im HV getrocknet und IR-spektroskopisch als [Fe(CO)dttd]₂ identifiziert wird. Ausbeute 45 mg (7% d. Th.). Aus der Mutterlauge fallen nach Zutropfen von 1.33 g (3.2 mmol) PPh₄Br in 10 ml MeOH braune Kristalle von (PPh₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] aus, die mit MeOH und Et₂O gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 1.4 g (86% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 71.02; H, 4.74%.

Direkte Synthese von (PPh₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] und (NMe₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] aus o-C₆H₄(SH)₂ und FeCl₂

710 mg (5 mmol) o-C₆H₄(SH)₂ werden in 30 ml THF bei -78°C mit 6.25 ml (≅ 10 mmol) n-BuLi in Hexan, dann bei RT mit 317 mg (2.5 mmol) FeCl₂ versetzt und bei 50°C bis zur Bildung einer tiefbraunen Lösung erhitzt (ca. 30 min). Beim Zutropfen von 2.1 g (5 mmol) PPh₄Br oder von 550 mg (5 mmol) NMe₄Cl, jeweils gelöst in 10 ml MeOH, fallen braune Kristalle (PPh₄-Salz) oder ockerfarbene Mikrokristalle (NMe₄-Salz) aus, die abfiltriert, mit MeOH und Et₂O gewaschen und

2 h im HV getrocknet werden. $(PPh_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$: Ausbeute 2.2 g (87% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 70.78; H, 4.62. $(NMe_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$: Ausbeute 870 mg (72% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 51.08; H, 7.03; N, 5.68%.

Synthese von $(PPh_4)_2[Fe(CO)(S_2C_6H_4)_2]$ aus $(PPh_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$ und CO

406 mg (0.4 mmol) $(PPh_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$ werden in 30 ml THF suspendiert und 20 h unter CO gerührt. Der braune, mikrokristalline Feststoff wird abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute 380 mg (91% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 70.14; H, 4.73. $C_{61}H_{48}OP_2S_4Fe$ (1043.02) ber.: C, 70.24; H, 4.63%.

Umsetzung von $[Fe(CO)_2dtttd]$ mit LiSEt-Überschuss zu $(PPh_4)_2[Fe(CO)(S_2C_6H_4)_2]$

0.89 g (1.07 ml, 14.4 mmol) EtSH in 30 ml THF werden bei $-78^\circ C$ mit 9 ml ($\hat{=}$ 14.4 mmol) n-BuLi in Hexan und dann bei RT mit MeOH (ca. 5 ml) versetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Man gibt 1 g (2.4 mmol) $[Fe(CO)_2dtttd]$ zu und verfolgt IR-spektroskopisch den Verlauf der Reaktion. Innerhalb etwa 1 h verschwinden die beiden $\nu(CO)$ -Banden bei 2030 und 1985 cm^{-1} von $[Fe(CO)_2dtttd]$ und zwei neue $\nu(CO)$ -Banden bei 1990 und 1938 cm^{-1} tauchen auf. Das bei der Reaktion gebildete Ethylen wird gaschromatographisch nachgewiesen. Aus der tiefbraunen Lösung fallen beim Zutropfen von 1.89 g (4.5 mmol) PPh_4Br in 10 ml MeOH innerhalb von 16 h braune Kristalle aus, die abfiltriert, mit MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 1.54 g (62% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 71.31; H, 5.11%.

Nachweis des gebildeten EtSSEt. Man kondensiert die flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge bei RT im Ölpumpenvakuum ab, extrahiert den viskosen, schwarz-braunen Rückstand 3 \times mit 10 ml CCl_4 und filtriert die vereinigten Extrakte über 5 g SiO_2 . Nach dem Abkondensieren des CCl_4 bleibt ein braunes Öl zurück, das durch Kugelrohrdestillation gereinigt und 1H -NMR- sowie massenspektroskopisch als EtSSEt identifiziert wird. Ausbeute 54 mg (37% d. Th.) hellgelbes Öl.

Synthese von $(NMe_4)_2[Fe(CO)(S_2C_6H_4)_2]$ aus $(NMe_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$ und CO

291 mg (0.6 mmol) $(NMe_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$ werden in 15 ml CO-gesättigtem THF suspendiert und 30 min in einer CO-Atmosphäre gerührt. Man erhält einen blaugrünen, mikrokristallinen Feststoff, der abfiltriert, mit 3 \times 5 ml MeOH und 10 ml Et_2O gewaschen und im CO-Strom getrocknet wird. Ausbeute 203 mg (66% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 50.84; H, 7.25; N, 5.28. $C_{23}H_{32}N_2OS_4Fe$ (512.57) ber.: C, 49.20; H, 6.29; N, 5.47%.

Synthese von $(NMe_4)_2[Fe(CO)(S_2C_6H_4)_2]$ durch UV-Bestrahlung von $(NMe_4)_2dtttd$ und $[Fe(CO)_3(C_4H_6)]$

496 mg (1.6 mmol) $dtttd-H_2$ in 30 ml MeOH werden mit 1.46 ml ($\hat{=}$ 3.2 mmol) NMe_4OH (20%ig in MeOH) sowie 310 mg (1.6 mmol) $[Fe(CO)_3(C_4H_6)]$ versetzt und bei $0^\circ C$ 30 min bestrahlt. Es fallen blauschwarze Kristalle aus, die abfiltriert, 2 \times mit 5 ml MeOH sowie 1 \times mit 10 ml Et_2O gewaschen und 30 min im HV getrocknet werden. Ausbeute 225 mg (26% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 51.26; H, 7.17; N, 5.63%.



710 mg (5 mmol) *o*-C₆H₄(SH)₂ in 30 ml MeOH werden mit 540 mg (10 mmol) NaOMe in 5 ml MeOH, dann mit 495 mg (2.5 mmol) FeCl₂ · 4 H₂O versetzt und 10 min gerührt. Man leitet 1 h einen CO-Strom durch die Lösung, tropft anschliessend 2.1 g (5 mmol) PPh₄Br in 10 ml MeOH zu und filtriert nach 5 min die ausgefallenen braunen Kristalle ab, die mit MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 2.17 g (81% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 69.15; H, 4.84. C₆₂H₄₈O₂P₂S₄Fe (1071.03) ber.: C, 69.52; H, 4.52%.

Literatur

- 1 D. Sellmann und W. Reisser, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 333.
- 2 Vergl. dazu z.B.: W.E. Newton, in A. Müller and B. Krebs (Hrsg.), *Sulfur, Its Significance for Chemistry, for the geo-, bio- and cosmosphere and Technology*. Elsevier, Amsterdam, 1984, s. 409–477.
- 3 Vergl. dazu folgende Übersichtsartikel: S.G. Murray and F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365; E. Deutsch, M.J. Root und D.L. Nosco, in A.G. Sykes (Hrsg.), *Advances in Inorganic and Bio-inorganic Mechanisms*, Vol. 1, Academic Press, London, 1982, s. 269–389.
- 4 D. Sellmann und L. Zapf, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 807.
- 5 D. Sellmann, L. Zapf, J. Keller und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 71.
- 6 (a) D. Sellmann, H.E. Jonk, H.R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 171 sowie (b) D. Sellmann und W. Reisser, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1286.
- 7 Vergl. dazu z.B. J. LeGall, G. Moura, H.D. Peck, Jr., und A.V. Xavier, in Th. G. Spiro (Hrsg.), *Iron-Sulfur Proteins*, J. Wiley and Sons, New York, 1982, s. 177–248.
- 8 D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger und K.H. Claus, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 961.
- 9 Dies lässt sich z.B. aus der raschen Reaktion mit CO zu [Fe(CO)₂dtd] schliessen.
- 10 D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 321.
- 11 O. Stelzer und S. Hietkamp, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 268.
- 12 D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baenziger, C. Murphy, H.D.G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos, A. Kostinkas, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3350.
- 13 I. Degani und R. Fochi, *Synthesis*, 7 (1976) 741.