

## ZUR KOORDINATION MEHRFUNKTIONELLER THIOETHER IN CYCLOPENTADIENYLEISEN-KOMPLEXEN

NORBERT KUHN und HANS SCHUMANN

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Juni 1986)

### Summary

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{thf}]^+$  reacts with the ligands L-L and L-L-L to give the cations  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L-L}]^+$  (L-L =  $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ , 1,4-dithiane) and  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L-L-L}]^+$  (L-L-L = 1,3,5-trithiane, tris(methylmercapto)methane) containing monodentate coordinated sulfur ligands. In a similar way, sulfur ligand bridged dinuclear dications  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-L-L})]^{2+}$  and  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-L-L-L})]^{2+}$  and trinuclear trications  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_3(\mu\text{-L-L-L})]^{3+}$  are formed. Irradiation of the mononuclear cations gives the chelate complexes  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\eta^2\text{-L-L})]^+$ .

### Zusammenfassung

$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{thf})]^+$  reagiert mit den Liganden L-L und L-L-L zu den Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L-L}]^+$  (L-L =  $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ , 1,4-Dithian) und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L-L-L}]^+$  (L-L-L = 1,3,5-Trithian, Tris(methylthio)methan), die einzähnig koordinierte Schwefelliganden enthalten. In ähnlicher Weise wurden Schwefelligand-verbrückte zweikernige Dikationen  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-L-L})]^{2+}$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-L-L-L})]^{2+}$  sowie dreikernige Triationen  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_3(\mu\text{-L-L-L})]^{3+}$  erhalten. Bestrahlung der einkernigen Kationen ergibt die Chelatkomplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\eta^2\text{-L-L})]^+$ .

### Einleitung

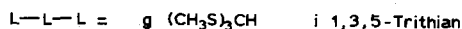
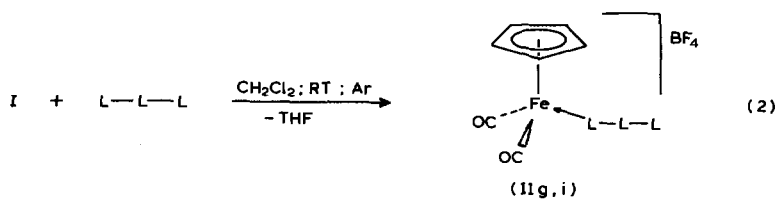
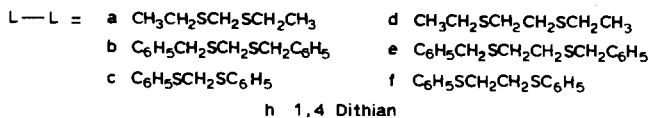
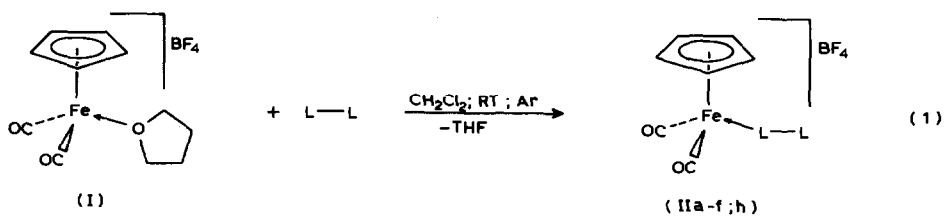
Die Koordination schwefelhaltiger Liganden an Komplexzentren des Eisens [1] ist in Zusammenhang mit der biochemischen Bedeutung dieser Substanzklasse [2] Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Als Modellsubstanzen sind hierbei verstärkt metallorganische Komplexzentren verwendet worden [3]. In Fortsetzung unserer Untersuchungen zur Koordination schwefelhaltiger Liganden an metallorganische Zentren des Nickels [4], Cobalts [5,6] und Eisens [6,7] berichten wir nachfolgend über die Koordination von mehrfunktionellen Thioethern an Cyclopentadienyleisen-Fragmente.

## Ergebnisse

Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass sich Chalkogen-Donorliganden  $R_2E$ ,  $R_2E_2$  und  $R_3PE$  [7,8] an das Cyclopentadienyleisen-Fragment durch Substitution von Tetrahydrofuran (thf) im Kation  $[C_5H_5Fe(CO)_2(thf)]^+$  (I) [9] koordinieren lassen. Wir fanden nun, dass auch offenkettige und cyclische Di- und Trithioether, die das Strukturelement  $-S-(CH_2)_n-S-$  ( $n = 1, 2$ ) enthalten, diesem Reaktionsweg folgen (Schema 1, Gl. 1, 2). Hierbei fallen die Kationen II in guter bis sehr guter Ausbeute als gelb bis braun gefärbte luftstabile Festkörper an. (Physikalische und analytische Daten vgl. Tabelle 1). Spektroskopische Daten (Tabelle 2) belegen die monofunktionelle Koordinierung der Sulfan-Liganden, die sich hier in ihren Koordinationseigenschaften von den monofunktionellen Thioethern offenkundig nur wenig unterscheiden, hingegen gegenüber den Disulfiden  $R_2S_2$  deutlich stärkere Donoreigenschaften aufweisen.

Durch Umsetzung der Kationen II mit einem weiteren Äquivalent des Tetrahydrofuran-Komplexes I wurden die dikationischen Zweikernkomplexe III erhalten, in denen die Sulfane als Brückenliganden fungieren. Als bislang einziger Vertreter dieser Substanzklasse ist  $[(C_5H_5Fe(CO)_2)_2(\mu-MeS-C_2H_4-SMe)]^{2+}$  beschrieben worden [10]. Diese Produkte sind auch in einer einstufigen Synthese ausgehend von I und den entsprechenden Sulfanen im Verhältnis 2/1 erhältlich. (Schema 2, Gl. 3, 4). Spektroskopische Daten der Kationen III zeigen erwartungsgemäß keinen merklichen Unterschied zu den Monokationen II bzw. den Thioether-Komplexen  $[C_5H_5Fe(CO)_2SR_2]^+$  [7a], die auch in Lösung recht beständigen Verbindungen unterscheiden sich jedoch in ihrer Stabilität deutlich von den wesentlich instabileren Dikationen  $[(C_5H_5Fe(CO)_2)_2(\mu-RSSR)]^{2+}$  [7b], obwohl die dort wohl durch

(Fortsetzung s.S. 98)



SCHEMA 1

TABELLE 1  
PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE

Verbindung	Ausbeute (%)	Farbe	Schmp. (K)	Leitfähigkeit <sup>a</sup> (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Analysen (gef. (ber.) (%))		
					C <sup>b</sup>	H <sup>b</sup>	Fe <sup>c</sup>
IIa	73	gelbbraun	354 (413)	16	36.08 (36.04)	4.30 (4.30)	13.98 (13.96)
IIb	84	gelb	457	15	50.40 (50.48)	4.01 (4.05)	10.66 (10.70)
IIc	84	gelbbraun	388	18	43.70 (43.58)	3.51 (3.43)	11.33 (11.26)
II d	63	gelb	–	–	37.83 (37.72)	4.68 (4.59)	13.57 (13.49)
IIe	64	gelbbraun	– <sup>d</sup>	–	51.39 (51.34)	4.31 (4.28)	10.49 (10.38)
II f	83	gelb	457	18	49.54 (49.45)	3.80 (3.73)	10.91 (10.95)
II g	97	schwarz	364 (378)	–	31.82 (31.62)	3.75 (3.60)	13.55 (13.36)
II h	99	gelb	425–426	–	34.08 (34.00)	3.45 (3.39)	14.62 (14.55)
II i	96	hellgelb	441	– <sup>e</sup>	29.95 (29.88)	2.80 (2.74)	14.01 (13.89)
III a	98	orange	415	– <sup>e</sup>	34.37 (34.38)	3.40 (3.32)	16.95 (16.83)
III b	95	orange	438	– <sup>e</sup>	44.27 (44.20)	3.39 (3.30)	14.27 (14.18)
III c	90	orange	421	– <sup>e</sup>	42.84 (42.68)	3.05 (2.90)	14.85 (14.70)
III d	98	gelb	428	– <sup>e</sup>	35.60 (35.44)	3.63 (3.54)	16.61 (16.48)
III e	99	gelb	(433)	– <sup>e</sup>	45.02 (44.93)	3.57 (3.50)	14.05 (13.93)
III f	95	gelb	(469)	– <sup>e</sup>	43.54 (43.46)	3.17 (3.10)	14.50 (14.43)
III g	80	braun	(403)	– <sup>e</sup>	31.81 (31.71)	3.01 (2.93)	16.50 (16.38)
III h	98	gelb	(463)	– <sup>e</sup>	33.83 (33.70)	2.90 (2.78)	17.36 (17.24)
III i	84	gelb	(468)	– <sup>e</sup>	30.62 (30.67)	2.02 (1.95)	16.87 (16.78)
IV g	98	hellbraun	(403)	– <sup>e</sup>	31.84 (31.75)	2.73 (2.65)	17.83 (17.72)
IV i	99	gelbbraun	(453)	– <sup>e</sup>	31.17 (31.01)	2.33 (2.26)	18.15 (18.02)
V a	54	grün	(390)	–	35.67 (35.52)	4.65 (4.57)	15.13 (15.02)
V d	77	orange	(443)	–	37.44 (37.34)	4.98 (4.93)	14.41 (14.47)
V h	49	orange	(386)	–	33.87 (33.75)	3.71 (3.66)	17.72 (17.69)

<sup>a</sup> Digitalmeter Digi 610 mit Leitfähigkeitszelle LTA 100 der WTW Weilheim;  $1 \times 10^{-3}$  M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 296 K. <sup>b</sup> Durchgeführt im Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr. <sup>c</sup> Nach Zersetzung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> mit 0.1 M EDTA-Lsg. gegen 3-Sulfosalicylsäure titriert. <sup>d</sup> Langsame Zersetzung beim Aufheizen. <sup>e</sup> Löslichkeit reichte für eine Bestimmung nicht aus.

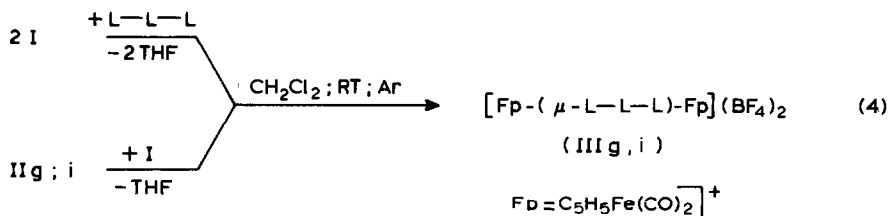
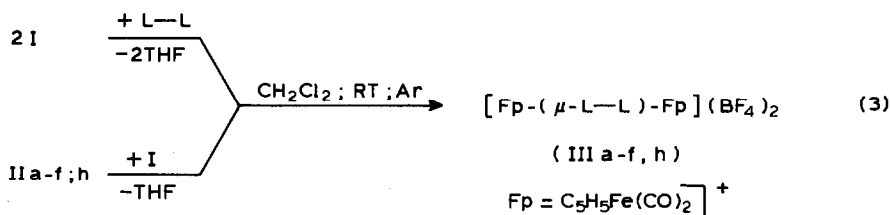
TABELLE 2

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE II-V (Verwendete Abkürzungen: m Multipllett; q Quartett; s Singulett; t Triplet; k Organischer Rest am koordinierten S; nk Organischer Rest am nichtkoordinierten S; br breit)

Verbindung	IR <sup>a</sup> ( $\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ))	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup> ( $\delta$ (ppm); <i>J</i> in Hz)	<sup>13</sup> C-NMR <sup>c</sup> ( $\delta$ (ppm); <i>J</i> in Hz)
IIa	2060, 2015	CH <sub>3</sub> : 1.33 (t, <i>J</i> 7.3); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.70 CH <sub>2</sub> (nk): 2.78 (q, <i>J</i> 7.2); CH <sub>2</sub> (k): 3.07 (q, <i>J</i> 7.5) SCH <sub>2</sub> S: 4.13 (s)	CH <sub>3</sub> (nk): 13.04; CH <sub>3</sub> (k): 14.70; CH <sub>2</sub> (nk): 27.26 CH <sub>2</sub> (k): 35.11; SCH <sub>2</sub> S: 44.97; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.66; CO: 210.11
IIb	2063, 2020	CH <sub>2</sub> (nk): 3.77 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.58 (s) CH <sub>2</sub> (k): 3.85 (s); SCH <sub>2</sub> S: 4.10 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.25/7.45 (m)	CH <sub>2</sub> (nk): 36.55; CH <sub>2</sub> (k): 43.59; SCH <sub>2</sub> S: 45.61 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : C(1) 134.22/133.87; <i>o</i> -C 130.75/130.09 <i>m</i> -C: 129.84/129.60; <i>p</i> -C 128.31 C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> : 88.22; CO: nicht lokalisiert SCH <sub>2</sub> S: 49.94
IIc	2071, 2026	SCH <sub>2</sub> S: 4.87 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.61 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.33 (m)/7.48 (m)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : C(1) 133.07/132.23; <i>o</i> -C 132.18/131.66 <i>m</i> -C 131.60; <i>p</i> -C 130.39/129.25 C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> : 88.60; CO: nicht lokalisiert
IIId	2060, 2013	CH <sub>3</sub> (nk): 1.29 (t, <i>J</i> 7); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.70 CH <sub>3</sub> (k): 1.33 (t, <i>J</i> 7.5); CH <sub>2</sub> (nk): 2.62 (q, <i>J</i> 7.0); CH <sub>2</sub> (k): 2.96 (q, <i>J</i> 7.5); SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S: 3.02/3.26 (m)	–
IIe	2063, 2019	CH <sub>2</sub> (nk): 2.60 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.68 (s) CH <sub>2</sub> (k): 3.00 (s); SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S: 3.5–3.7 (m)	CH <sub>2</sub> (nk): 41.6; CH <sub>2</sub> (k): 46.5; SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S: 38.2/41.5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : C(1): nicht lokalisiert; <i>o</i> -C 130.78/130.11; <i>m</i> -C 129.62/129.49; <i>p</i> -C: 130.26; C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> : 88.50; CO: nicht lokalisiert SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S: 42.03/43.68
IIIf	2065, 2007	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S: 3.4/3.53 (m); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.60 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.25/7.57 (m)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : C(1) 132.66/132.32; <i>o</i> -C 131.65/131.46; <i>m</i> -C 131.06; <i>p</i> -C 130.21; C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> : 88.62; CO: nicht lokalisiert
IIg	2055, 2013	CH <sub>3</sub> (nk): 2.35 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.67 (s) CH <sub>3</sub> (k): 2.70 (s); CH: 5.15	–
IIh	2057, 2018	CH <sub>2</sub> (nk): 2.79 (m, br); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.67 (s) CH <sub>2</sub> (k): 3.10 (m, br)	CH <sub>2</sub> (nk): 30.15; CH <sub>2</sub> (k): 41.54; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.55; CO: nicht lokalisiert
IIi	2056, 2017	CH <sub>2</sub> (nk): 2.72/4.18 (m); C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> : 5.67 CH <sub>2</sub> (k): 4.52 (m)	CH <sub>2</sub> (nk): 35.33; CH <sub>2</sub> (k): 44.65; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.46; CO: nicht lokalisiert

IIIa	2061, 2019	CH <sub>3</sub> : 1.42 (t, J 7.5); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.75 (s); CH <sub>2</sub> : 3.17 (q, J 7.5); SCH <sub>2</sub> S: 4.48 (s)	CH <sub>3</sub> : 12.54; CH <sub>2</sub> : 36.10; SCH <sub>2</sub> S: 50.46; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.23; CO: 208.54
IIIb	2069, 2027	CH <sub>2</sub> : 3.92 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.60 (s) SCH <sub>2</sub> S: 4.32 (s); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.42 (m)	CH <sub>2</sub> : 47.05; SCH <sub>2</sub> S: 51.79; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : C(1) 133.87; <i>o</i> -C 131.02; <i>m</i> -C 130.26; <i>p</i> -C 130.17 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.43; CO: 208.37
IIIc	2068, 2018	SCH <sub>2</sub> S: 5.06 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.63 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.52 (m)	SCH <sub>2</sub> S: 53.26; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : C(1) 133.09; <i>o</i> -C 131.91 <i>m</i> -C 131.51; <i>p</i> -C 129.52; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.48; CO: 208.70
IIId	2062, 2023	CH <sub>3</sub> : 1.38 (t, J 7.0); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.73 CH <sub>2</sub> : 3.07 (q, J 7.0); SCH <sub>2</sub> S: 3.33 (s)	CH <sub>3</sub> : 12.98; CH <sub>2</sub> : 35.43; SCH <sub>2</sub> S: 39.43; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.54; CO: 209.65
IIIe	2060, 2023	CH <sub>2</sub> : 3.40 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.72 (s) SCH <sub>2</sub> S: 4.33 (s); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.45 (m)	-
IIIf	2065, 2010	SCH <sub>2</sub> S: 3.52 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.62 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.52 (m)	SCH <sub>2</sub> S: 42.05; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : C(1) 133.31; <i>o</i> -C 131.68; <i>m</i> -C 131.08; <i>p</i> -C 132.71; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.63; CO: 208.10
IIIg	2065, 2023	CH <sub>3</sub> (nk): 2.32 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.73 (s) CH <sub>3</sub> (k): 2.91 (s); CH: 5.44 (s)	CH <sub>3</sub> (nk): 19.63; CH <sub>3</sub> (k): 26.43; CH: 71.02; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.97; CO: nicht lokalisiert
IIIh <sup>d</sup>	2058, 2013	CH <sub>2</sub> : 3.12/3.17 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.67/5.72 (s)	CH <sub>2</sub> : 41.02/41.45; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.30/88.38; CO: 207.56
IIIi	2065, 2020	CH <sub>2</sub> : 2.86 (br); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.75 (s)	CH <sub>2</sub> (nk): 36.50; CH <sub>2</sub> (k): 43.42; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.70 CO: nicht lokalisiert
IVg <sup>d</sup>	2059, 2017	CH <sub>3</sub> : 2.72 (3H, s)/2.93 (6H, s); CH: 5.63 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.77 (s)	CH <sub>3</sub> : 26.35/28.67; CH: 71.03; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.70/89.07; CO: 209.26/209.45
IVi <sup>d</sup>	2065, 2023	CH <sub>2</sub> : 3.65 (s, br); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.69 (s)	CH <sub>2</sub> : 43.40; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 88.61; CO: nicht lokalisiert
Va <sup>e</sup>	1970	CH <sub>3</sub> : 1.30 (m); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.08 (s); CH <sub>2</sub> : 2.72 (m); SCH <sub>2</sub> S: 3.68 (s)	-
Vb	1979	-	-
Vd	1974	CH <sub>3</sub> : 1.35 (q, J 7.0); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.13 (s); CH <sub>2</sub> : 2.70 (t, J 7.0); SCH <sub>2</sub> S: 2.92 (s)	CH <sub>3</sub> : 19.47; CH <sub>2</sub> : 36.22; SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S: 37.46; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 83.64 CO: nicht lokalisiert
Ve	1973	-	-
Vg	1987	-	-
Vh	1973	CH <sub>2</sub> : 3.03/3.35 (s); C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 5.17 (s)	CH <sub>2</sub> : 38.38/39.90; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> : 82.45; CO: 202.20

<sup>a</sup> Perkin-Elmer 397; vermessen als CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Film zwischen NaCl-Platten; Reproduzierbarkeit: ± 3 cm<sup>-1</sup> (> 2000 cm<sup>-1</sup>); ± 1 cm<sup>-1</sup> (< 2000 cm<sup>-1</sup>). <sup>b</sup> JEOL PMX 60 Si (60 MHz); Lösungsmittel: II, V in Aceton-*d*<sub>6</sub>; III, IV in Aceton-*d*<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O 5/1-3/1 Varian XL-100 FT (25.16 MHz) und Bruker WM 300 (75.5 MHz); Lösungsmittel: II, V in Aceton-*d*<sub>6</sub>; III, IV in Aceton-*d*<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O 5/1-3/1. <sup>d</sup> Vgl. Text. <sup>e</sup> Die Verbindung zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit in Lösung unter Bildung paramagnetischer Produkte.



SCHEMA 2

(*p-d*)<sub>n</sub>-Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen der Brücke verminderte Donorfähigkeit beim Vergleich der spektroskopischen Daten kaum sichtbar wird.

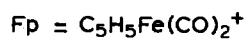
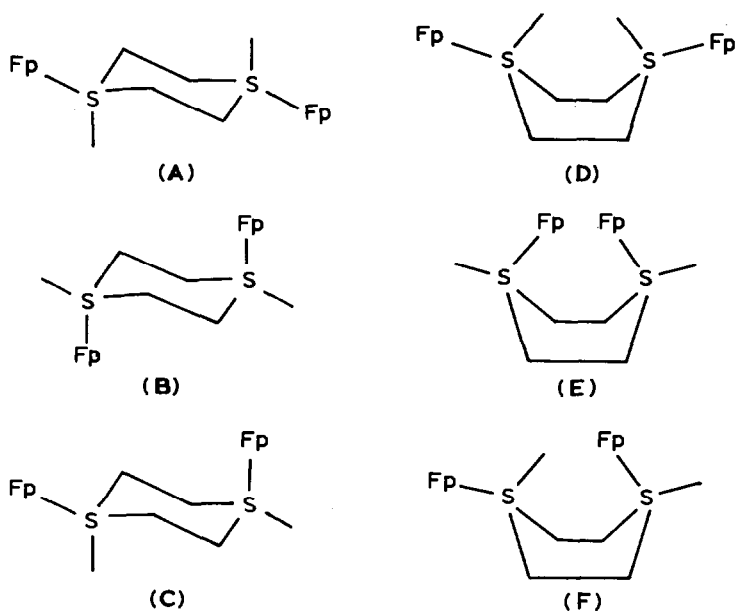
Der 1,4-Dithian-verbrückte Komplex IIIh zeigt in den NMR-Spektren die magnetische Nichtäquivalenz sowohl der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe als auch der Methylgruppen des Sulfan-Liganden (Tabelle 2). Versuche zur Auftrennung eines Isomergemisches gem. Schema 3 ändern das Intensitätsverhältnis 1/1 nicht, so dass wir vom Vorliegen einer einheitlichen Substanz ausgehen.

Nach bisherigen Erkenntnissen [11] erfolgt die Verbrückung durch 1,4-Dithian in der Sesselform des Liganden bei äquatorialer Koordinierung (A). Von den in Schema 3 gezeigten Möglichkeiten entsprechen nur C und F dem spektroskopischen Befund. Zur endgültigen Klärung sollen die Ergebnisse einer Einkristall-Strukturanalyse beitragen.

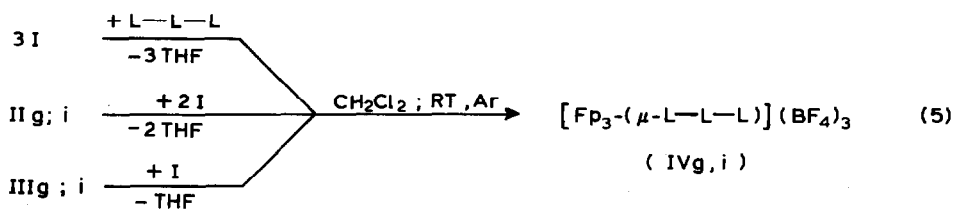
Analog zur Darstellungsweise von III können mit den trifunktionellen Sulfanen auch die entsprechenden trikationischen Dreikernkomplexe IVg und IVi erhalten wurden (Schema 4, Gl. 5; phys. und anal. Daten vgl. Tab. 1).

Die NMR-Spektren von IVg (Tabelle 2) zeigen zwei nicht-äquivalente  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ - und Methylgruppen jeweils im Verhältnis 2/1. Hinweise auf die Geometrie der Tris(thiomethyl)methan-Liganden ergeben sich aus der Kristallstruktur von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}(\text{SMe})_3$ . Hierin sind zwei Thiomethylgruppen quasi parallel angeordnet, während die dritte eine antiparallele Position einnimmt. Die Anregungsenergie des dynamischen Prozesses ist für DNMR-Experimente zu gering; nur das IR-Spektrum gibt Hinweise auf mögliche Konformere [12]. Überträgt man diese Geometrie auf das Kation IVg (Schema 5), lassen sich die NMR-Spektren zwanglos als Resultat einer sterisch gehinderten Rotation um die C-SMe-Bindung interpretieren.

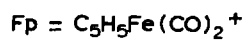
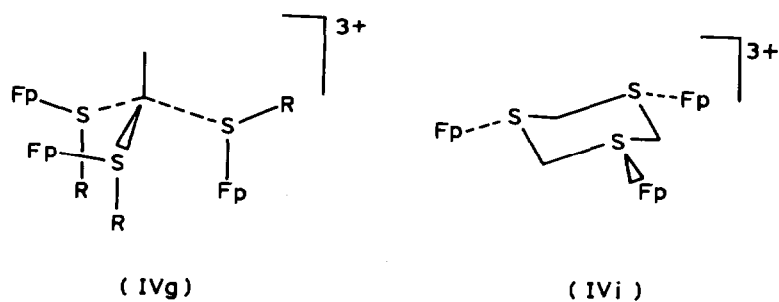
In den Komplexen II sind die multifunktionellen Sulfane einzähnig an das Koordinationszentrum gebunden. Durch Photolyse von IIa-i lässt sich die chelatar-



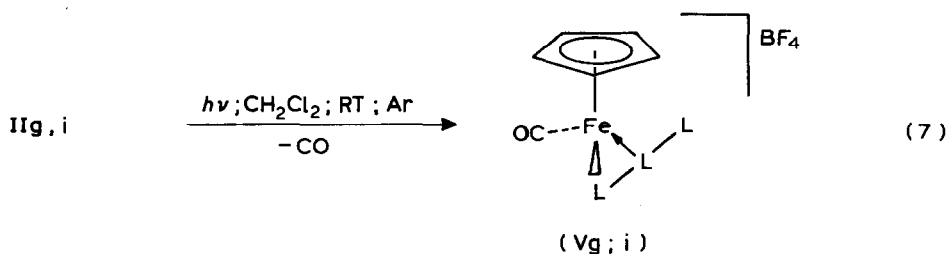
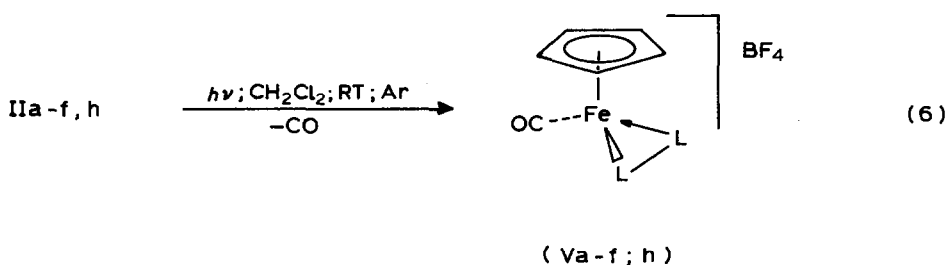
SCHEMA 3



SCHEMA 4



SCHEMA 5



SCHEMA 6

tige Koordinierung dieser Liganden unter Abspaltung einer Carbonylgruppe erzwingen (Schema 6, Gl. 6, 7). Die Stabilität der hierbei erhaltenen Kationen V (phys. und anal. Daten vgl. Tab. 1) hängt erwartungsgemäss stark von der Beschaffenheit des Sulfan-Liganden ab; jedoch spielt die Zahl der die Schwefelatome verbindenden Methylengruppen überraschenderweise nicht die ausschlaggebende Rolle. Analysenrein erhalten werden konnte neben den Ethylgruppen enthaltenden Komplexen Va und d der Dithian-Komplex Vh, dessen Sulfan-Ligand offensichtlich in der Wannenförmigkeit eine starke Chelat-Stabilisierung ausübt. Dennoch zeigt die gegenüber dem Kation  $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)_2]^+$  [7a] ( $^{13}C$ -NMR  $\delta(CO)$  216.09 ppm) stark zu hohem Feld verschobene Resonanz der Carbonylgruppe ( $^{13}C$ -NMR  $\delta(CO)$  202.20 ppm) einen erheblichen Einfluss der Ringstruktur auf die Fe-CO-Bindung. Die Kationen Vb, e und g konnten nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Sulfan-Komplexe der Übergangsmetalle sind bezüglich ihres dynamischen Verhaltens in den vergangenen zwei Jahrzehnten intensiv untersucht worden. Hierbei standen die Inversion am koordinierten Schwefelatome sowie die  $\alpha$ - $\omega$ -Verschiebung einzähnig angebundener "symmetrischer" Liganden des Strukturelements -S-X-S- im Vordergrund des Interesses [13]. Wir haben kürzlich über die Inversion am Chalkogenatom der Substanzklasse  $[C_5H_5Fe(CO)(EMe_2)_2]^+$  (E = S, Se, Te) berichtet [14]; entsprechende Untersuchungen an den Kationen Va, d und h sind Gegenstand derzeitiger Arbeiten. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schwefelliganden zeigen an anderen Koordinationszentren bei stationär einzähniger Koordination den dynamischen Vorgang des reversiblen Austausches der Chalkogen-Donoratome [13]. Wir haben bereits bei Untersuchungen der Substanzklasse



$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{RE-ER}]^+$  [7b] beobachtet, dass die für diesen Prozess erforderliche Anregungsenergie für Disulfide im Rahmen des für DNMR-Experimente hier zugänglichen Temperaturintervalls ( $-80$  bis  $+90^\circ\text{C}$ ) nicht aufgebracht werden kann. Auch die Kationen II, IIIg und IIIi zeigen bei Temperaturerhöhung bis  $90^\circ\text{C}$  keine Veränderung ihrer NMR-Spektren im Sinne einer Koaleszenz. Offensichtlich wird der Austauschprozess durch das vergleichsweise elektronenarme Komplexzentrum behindert. Ein ähnliches Resultat wurde kürzlich für analoge Komplexe mit *N*-Donorliganden beschrieben [15].

$\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe mit schwefelhaltigen Chelatliganden zeigen eine Desalkylierung am koordinativ gebundenen Schwefelatom [16]. Diese unter biochemischen Aspekten interessante Reaktion haben wir bei den vorstehend beschriebenen Komplexen nicht beobachtet. Die Einwirkung von Boranaten oder Thiolaten führt hier statt der erhofften Bildung von Thiolat- oder Disulfid-Komplexen nur zur Spaltung der CpFe- bzw. FeCO-Bindung.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Für die Photolysen wurde ein Hg-Hochdruckbrenner (Hanau-Heraeus 36E80) verwendet.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{thf}]\text{BF}_4$  wurde nach einer Literaturvorschrift [9] erhalten.

#### *Darstellung der Liganden a-f*

500 mmol RSH wurden in 0.5 l Ether gelöst und unter extremer Kühlung langsam mit 400 mmol Na versetzt. Nach 12 h wurde die erhaltene Suspension filtriert, mehrmals mit Petrolether und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten an RNa sind praktisch quantitativ. Zur Ligandensynthese wurden 130 mmol RNa in 80 ml Ethanol gelöst, mit 65 mmol  $\alpha,\omega\text{-Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  versetzt und 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurden die Liganden mit  $4 \times 50$  ml Ether extrahiert, die gesammelten Etherphasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (wasserfrei) getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Die entsprechenden Liganden können so spektroskopisch rein erhalten werden. Unter gleichen Bedingungen reagieren Verbindung des Typs  $\text{Cl}_3\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) nicht mit RNa.

Die Liganden g-i wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die NMR-Daten der Liganden a-i sind in Tab. 3 angegeben.

#### *Darstellung der Komplexe II-V*

(a)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L-L}]\text{BF}_4$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L-L-L}]\text{BF}_4$  (II). 1.0 g (3.0 mol) I wurden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und mit 5.0 mmol des jeweiligen Liganden versetzt. Nach 3 h Rühren wird die erhaltene Lösung filtriert, im Vakuum auf ein Drittel eingeeengt und in 150 ml Ether/Petrolether (2/1) filtriert, worauf die Komplexe ausfallen. Der so erhaltene Niederschlag wurde mit Ether und Petrolether gewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

(b)  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-L-L})](\text{BF}_4)_2$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-L-L-L})](\text{BF}_4)_2$  (III). 1.0 g (3.0 mmol) I wurden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und mit 1.5 mmol des jeweiligen Liganden versetzt. Nach 12 h Rühren sind die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  praktisch unlöslichen Dikationen III ausgefallen. Nach der Filtration wurden die Niederschläge mit Ether und Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

TABELLE 3

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER NICHT-KOMPLEXIERTEN LIGANDEN (Zu den verwendeten Abkürzungen siehe Tabelle 2)

Ligand <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup> ( $\delta$ (ppm); $J$ in Hz)	<sup>13</sup> C-NMR <sup>c</sup> ( $\delta$ (ppm); $J$ in Hz)
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (a)	CH <sub>3</sub> : 1.26 (t, $J$ 7.2); CH <sub>2</sub> : 2.63 (q, $J$ 7.2); SCH <sub>2</sub> S: 3.65 (s)	–
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (b)	CH <sub>2</sub> : 3.32 (s); SCH <sub>2</sub> S: 3.78 (s); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.17 (m, br)	–
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> (c)	SCH <sub>2</sub> S: 4.27 (s); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.22 (m)	SCH <sub>2</sub> S: 40.49 (t, $J$ 153); C(1): 135.0 (s); <i>m</i> -C: 128.04 (d, $J$ 164); <i>o</i> -C: 130.62 (d, $J$ 163); <i>p</i> -C: 127.04 (d, $J$ 161)
1,2-(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (d)	CH <sub>3</sub> : 1.25 (t, $J$ 7.2); CH <sub>2</sub> : 2.54 (q, $J$ 7.2); SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S: 2.74 (s)	–
1,2-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (e)	CH <sub>2</sub> : 3.57 (s); SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S: 2.50 (s); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.18 (m, br)	–
1,2-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (f)	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S: 3.05 (s); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.17 (m)	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S: 33.37 (t, $J$ 143); C(1): 135.05 (s); <i>m</i> -C: 129.02 (d, $J$ 163); <i>o</i> -C: 130.02 (d, $J$ 162); <i>p</i> -C: 126.54 (d, $J$ 162)
(CH <sub>3</sub> S) <sub>3</sub> CH (g)	CH <sub>3</sub> S: 2.20 (s); CH: 4.62 (s)	(CH <sub>3</sub> S: 14.77 (q, $J$ 140); CH: 59.19 (d, $J$ 162)
S(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (h)	CH <sub>2</sub> S: 2.88 (s)	CH <sub>2</sub> S: 29.61 <sup>d</sup>
(CH <sub>2</sub> S) <sub>3</sub> (i)	CH <sub>2</sub> S: 3.06/4.21 (s)	CH <sub>2</sub> S: 35.45

<sup>a</sup> Vgl. Gleichung 1. <sup>b</sup> JEOL PMX 60 Si; Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (Liganden c und f). <sup>c</sup> Varian XL-100 FT (25,16 MHz); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>. <sup>d</sup> Zitiert nach [17].

(c) [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO))<sub>2</sub>]<sub>3</sub>( $\mu$ -L-L-L)(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (IV). 1.0 g (3.0 mmol) I wurden entsprechend (b) mit 1.0 mol des jeweiligen Liganden versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach (b). Die Umkristallisation von Komplexen des Typs III und IV gelang auf Grund der geringen Löslichkeit bzw. Zersetzlichkeit der Komplexe nicht.

(d) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)L-L]BF<sub>4</sub> und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)L-L-L]BF<sub>4</sub> (V). 2.0 mmol des jeweiligen Komplexes II wurden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und in ca. 12–15 cm Entfernung von der Bestrahlungsapparatur 26 h lang unter Rühren bestrahlt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach (a).

## Dank

Die vorstehend beschriebenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Herren Dr. R. Mynott und W. Wisniewski (MPI für Kohlenforschung, Mülheim) für hilfreiche NMR-Messungen sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

## Literatur

- 1 S.G. Murray und F.R. Hartley, Chem. Rev., 81 (1981) 365.
- 2 A. Müller und B. Krebs (Hrsg.). Sulfur. Its Significance for Chemistry, for the geo-, bio- and cosmosphere and Technology. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- 3 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organoeisen Compounds, Series B and C, Springer Verlag, Heidelberg; Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1984.

- 4 N. Kuhn und M. Winter, *Chem.-Ztg.*, 107 (1983) 73; N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C1; N. Kuhn, N. Heuser und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 55.
- 5 N. Kuhn, H. Brüggemann, M. Winter und V.M. de Bellis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 6 H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 341.
- 7 (a) N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 55; (b) 287 (1985) 345.
- 8 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 181.
- 9 D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153.
- 10 M.L. Brown, J.L. Cramer, J.A. Ferguson, T.J. Meyer und N. Winterton, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8707.
- 11 G. Kiel, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 55; G.Y. Chao und J.D. McCullough, *Acta Crystallogr.*, 13 (1960) 727.
- 12 F.B. McCormick, R.J. Angelici, R.A. Pickering, R.E. Wagner und R.A. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4108.
- 13 E.E. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, *Prog. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1.
- 14 N. Kuhn und H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, 116 (1986) L11.
- 15 M.J. Bermejo, B. Martinez und J. Vinaixa, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 207.
- 16 D. Sellmann und W. Reisser, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 319.
- 17 P.K. Claus, F.W. Vierhapper und R.L. Willer, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 2863.