

**INSERTIONSREAKTIONEN VON ETHEN UND KOHLENMONOXID
 IN DIE S–S-BINDUNG DES *nido*-CLUSTERS $[(CO)_3FeS]_2$ UND SYNTHESE
 UND STRUKTUR DES 1,2-ETHANSULFENATOTHIOLATO-KOMPLEXES
 $[(CO)_3Fe]_2SC_2H_4S(O)$ ***

JOHANNES MESSELHÄUSER, KARIN UTE GUTENSOHN, INGO-PETER LORENZ*
 und WOLFGANG HILLER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 D-7400 Tübingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Oktober 1986)

Summary

Ethene is readily inserted into the S–S bond of $[(CO)_3FeS]_2$ (**1**) by photochemical activation and leads to the 1,2-ethanedithiolato complex $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (**2**) in high yields. The dithiocarbonato complex $[(CO)_3Fe]_2S_2CO$ (**3**) arises in the same manner when CO is used as insertion agent. While cluster **1** could not be oxidised into the disulfur dioxide complex $[(CO)_3Fe]_2S_2O_2$ (**5**), cluster **2** was partially oxidised by *m*-chloroperbenzoic acid into the novel complex $[(CO)_3Fe]_2SC_2H_4S(O)$ (**4**), where the unsymmetrical 1,2-ethanesulfenatothiolato group acts as a bidentate bridging ligand. From X-ray structure analysis, the five atoms of the central bridging S_2C_2O skeleton in **4** lie exactly in the symmetry plane of the molecule.

Zusammenfassung

Ethen wird in die S–S-Bindung von $[(CO)_3FeS]_2$ (**1**) durch photochemische Aktivierung sehr leicht eingebaut, wobei der 1,2-Ethandithiolato-Komplex $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (**2**) in hoher Ausbeute entsteht. Mit Kohlenmonoxid als Insertionspartner erhält man in ähnlicher Weise den Dithiocarbonato-Komplex $[(CO)_3Fe]_2S_2CO$ (**3**). Während der Cluster **1** nicht zum Dischwefeldioxid-Komplex $[(CO)_3Fe]_2S_2O_2$ (**5**) oxidiert werden kann, lässt sich **2** mit *m*-Chlorperbenzoesäure an einem Schwefelatom zur neuen Verbindung $[(CO)_3Fe]_2SC_2H_4S(O)$ (**4**) mit dem unsymmetrischen 1,2-Ethansulfenatothiolato-Liganden in verbrückender Chelatfunktion oxidieren. Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse liegen in **4** die

* Herrn Professor Dr. Ernst Bayer, Tübingen, zu seinem 60. Geburtstag am 24. März 1987 gewidmet.

fünf Atome des zentralen Brückensystems S_2C_2O exakt in der Spiegelebene des Moleküls.

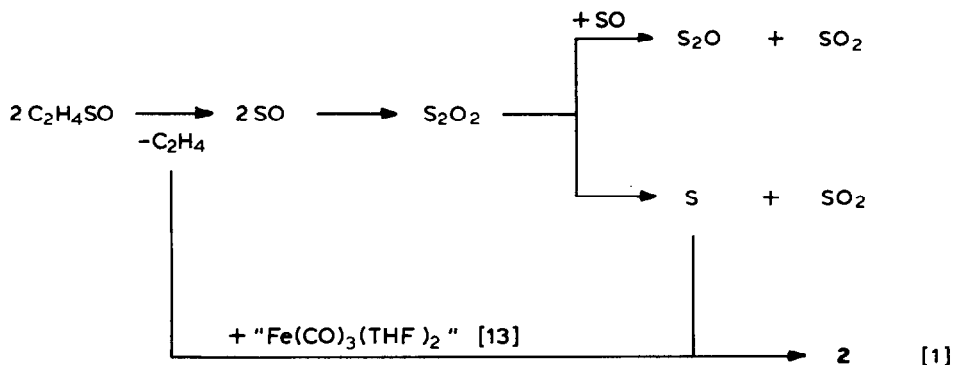
Einleitung

In der vorangehenden Arbeit [1] haben wir die Molekülstruktur von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ vorgestellt; es resultiert das symmetrische Polyedergerüst eines metallorganischen Analogons von Dihydrobenzvalen. Wie die Arbeiten von Dahl et al. bzw. Vahrenkamp et al. zeigen, entsprechen die $[Fe-E]_n$ -Käfige aus den Bausteinen $Fe(CO)_3$ und $E = S, Se$ bzw. PR, AsR [2–5] den polyedrischen Kohlenwasserstoffen $[CH]_{2n}$. Die einfachste Realisierung dieser Beziehung wurde mit den Tetraeder-Molekülen $[(CO)_3FeE]_2$ bzw. C_4R_4 von mehr als 20 Jahren begonnen ($E = S$) [2] und vor kurzem auch für $E = PR$ [4] bzw. C_4R_4 ($R = t-Bu$) [6] bewerkstelligt. Aus der Struktur von $[(CO)_3FeS]_2$ (1) lässt sich eine sehr interessante Reaktivität ableiten. Aus Spannungsgründen sind sehr reaktive $Fe-Fe$ - bzw. $S-S$ Bindungen zu erwarten; die Schwefelatome stellen ausserdem potentielle Lewisbasen dar, die CO -Liganden sollten substituierbar sein. Tatsächlich lassen sich Phosphan- anstelle von CO -Liganden einführen [7,8]. In die $Fe-Fe$ -Bindung lässt sich Dichlorgermylen einschieben [9]; die $S-S$ -Bindung – das zeigen Arbeiten von Seyferth et al. [10] – lässt sich ausserordentlich leicht zum Dianion $[(CO)_3FeS]_2^{2-}$ reduzieren, das mit geminalen Dichloriden auf organischer bzw. metallorganischer Basis weiter umgesetzt werden kann. Damit lässt sich die $S-S$ -Bindung von 1 mit der von organischen Disulfiden sehr gut vergleichen, die sich bekanntlich durch unterschiedlichste Nucleophile zu Thiolaten reduzieren lassen [11]. Über eine weitere Analogie wird im folgenden berichtet: Es ist die ebenso einfache wie elegante photochemisch induzierte Einschlebung von Ethen bzw. Kohlenmonoxid in die $S-S$ -Bindung von 1, die zum 1,2-Ethandithiolato-Komplex 2 bzw. Dithiocarbonato-Komplex 3 führt. Durch gezielte partielle S -Oxidation von 2 entsteht 4 mit dem noch unbekanntem 1,2-Ethansulfenatothiolato-Liganden.

Präparative Ergebnisse

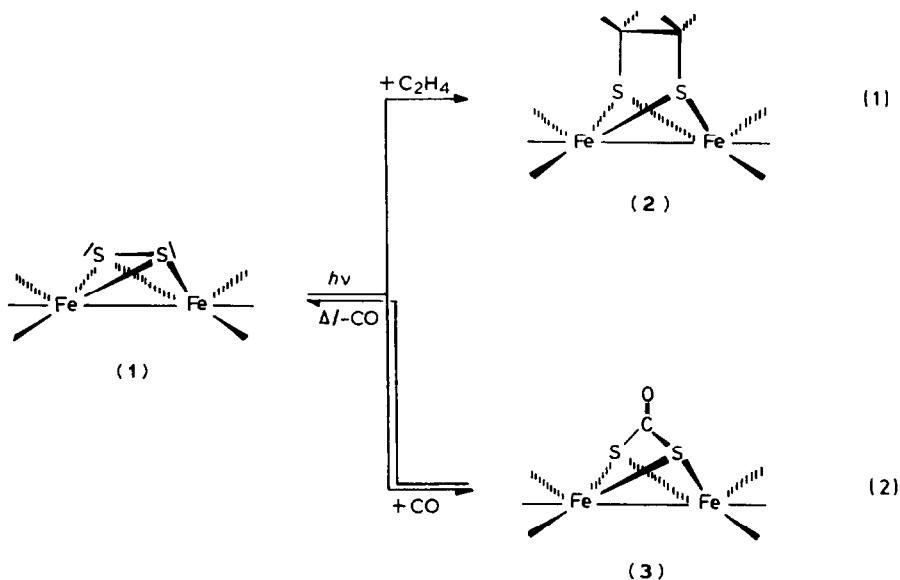
Die überraschende Bildung von 2 anstelle des gewünschten SO -Komplexes $Fe_3(CO)_9(SO)_2$ bei der Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ und C_2H_4SO [1] bzw. C_2H_4S [12] in siedendem THF machte das Auftreten des angeregten Disulfidoclusters 1 als Intermediat sehr wahrscheinlich, der dann mit noch vorhandenem Ethen zum Endprodukt 2 abreagiert. Offenbar ist C_2H_4SO gegenüber dem solvensstabilisierten Komplex $Fe(CO)_3(THF)_2$ [13] im Vergleich zu $\pi-CpMn(CO)_2THF$ ($Cp = C_5H_5, C_5H_4CH_3, C_5(CH_3)_5$) als SO -Quelle [14–17] weniger gut geeignet; es zerfällt und die $Fe(CO)_3$ -Fragmente reagieren mit den Zerfallsprodukten von SO [18] (vgl. Schema 1).

Zur Überprüfung dieser Annahme haben wir deshalb den Disulfido-Cluster 1 unter Variation der Reaktionsbedingungen mit Ethen behandelt. Bei thermischer Reaktionsführung mit und ohne Druckanwendung tritt lediglich Zersetzung ein, dagegen wird bei 2–3-stündiger photochemischer Anregung und ständigem Gasstrom tatsächlich Etheninsertion in die $S-S$ -Bindung von 1 unter Bildung von orangerotem 2 beobachtet; die Ausbeute an 2 konnte auf 65% optimiert werden (Gl.



SCHEMA 1

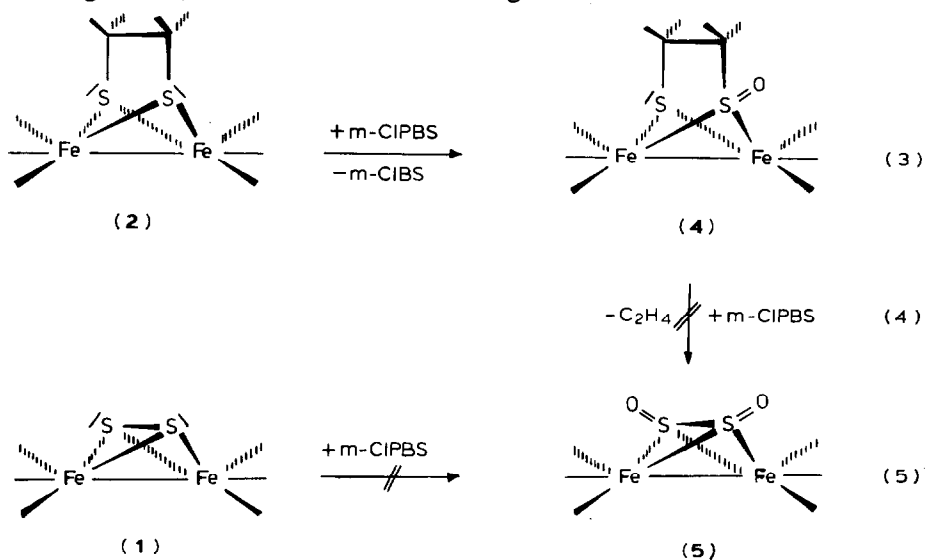
1). Die Reaktion ist vergleichbar mit der druckabhängigen Einschlebung von Ethen in den Tetraedrancluster $[(\text{CO})_3\text{FePR}]_2$ ($\text{R} = \text{t-Bu}$) [4b].



Wird anstelle von Ethen Kohlenmonoxid durch die bestrahlte und auf -10°C gekühlte Lösung von 1 in THF geleitet, so bildet sich bereits nach ca. 45 min in 47% Ausbeute eine Verbindung der analytischen Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{S}_2$ (3). Komplex 3 ist thermolabil und verliert beim Erhitzen in Lösung wieder ein CO-Molekül. Dies liess zunächst auf den Einbau von CO in die Fe-Fe-Bindung von 1 schliessen; durch die Öffnung der Fe-Fe-Bindung würde sich die hohe sterische Spannung vermindern, eine Situation wie sie in den Clustern $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(1,3\text{-dithia-cyclohexan})$ [19] bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ [20] vorliegt. Stattdessen wird CO bei sehr milden Bedingungen ohne Druckanwendung in die S-S-Bindung von 1 eingeschoben; den spektroskopischen Befunden zufolge entsteht als Insertionsprodukt der Dithiocarbonato-Komplex 3 (Gl. 2). 3 wurde kürzlich von russischen Autoren in einer sehr unsystematischen Synthese aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und S_8 in 1%iger Ausbeute erstmals dargestellt; die Molekülstruktur ist bekannt [21]. Durch unsere

Ergebnisse wird der damals unerklärliche Bildungsweg und die minimale Ausbeute an **3** [21] nunmehr verständlich. Die zu **3** analogen Verbindungen $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\mu\text{-X})$ mit $\text{X} = (\text{MeN})_2\text{CO}$ [22] bzw. $(t\text{-BuP})_2\text{CO}$ [4b], Derivate des (Phospha)Harnstoffs, sind ebenfalls bekannt.

Diese photochemisch induzierten Einschleibungsreaktionen in die S–S-Bindung von **1** sind vergleichbar mit den radikalisch induzierten Alken- und Alkininsertionen in die S–S-Bindung organischer Disulfide [11]. Auch bei Reduktionen verhält sich ihre S–S-Bindung [11] und die von **1** sehr ähnlich [10]. Die Polyedergerüste von **2** [1] bzw. **3** [21] sind sehr symmetrisch und entsprechen den Isolobalbeziehungen [23] zufolge denen des *Dihydrobenzvalens* bzw. des *Tricyclopentanons* [24]. Inwieweit sich diese photochemisch induzierte Insertionsmethode verallgemeinern und auf andere ungesättigte Edukte zur einfachen Darstellung interessanter Ligandensysteme übertragen lässt, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.



Wegen dieser bemerkenswerten Reaktivität von **1**, die Reduktions- [10] und Insertionsreaktionen zulässt und zu stabilen Produkten führt, haben wir auch die gezielte S-Oxidation von **1** mit *m*-CIPBS (= *m*-Chlorperbenzoesäure) zur Darstellung des Dischwefeldioxid-Komplexes **5** versucht (Gl. 5); bis ca. 50°C wird mit überschüssiger *m*-CIPBS keinerlei Reaktion beobachtet, bei höheren Temperaturen erfolgt augenblickliche Zersetzung. **1** lässt sich im Gegensatz zum Disulfidoccluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ [25,26] nicht einmal mehr an einem S-Atom oxidieren. Durch beidseitige partielle S-Oxidation und die damit verbundene Radienkontraktion wird die Ligandenfunktion zu stark verändert, was vom ohnehin sehr gespannten *nido*-Clustergerüst [2] nicht ausgeglichen werden kann. Deshalb erhielten wir **5** auch nicht auf anderem Wege: Unter Ausnutzung der Radienkontraktion nach Oxidation am Schwefel und Beachtung des Elektronenhaushalts im Clustersystem sollte die Oxidation des Ethandithiolato-Komplexes **2** synchrone Etheneliminierung induzieren und zum Dischwefeldioxid-Komplex **5** führen (Gln. 3, 4). Nach Optimierung auf die besten Bedingungen zwischen zu langsamer Reaktion und zu rascher Zersetzung lässt sich **2** mit *m*-CIPBS in Toluol bei 80°C lediglich an einem Schwefelatom oxidieren; nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird in 40% Ausbeute der

Cluster $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{O})$ (**4**) mit dem unsymmetrischen 1,2-Ethansulfenatothiolato-Liganden in verbrückender S,S'-Chelatfunktion (Gl. 3) isoliert. Diese partielle S-Oxidation ist insofern von Bedeutung, weil dieser gemischt-valente Dischwefelligand im freien Zustand nicht zugänglich ist, und solche Thiolat-Funktionen auch in Lebensprozessen nicht nur zu Disulfiden, sondern auch zu Sulfenaten oxidiert werden können. Wir haben darüberhinaus ebenfalls in Redoxenzymen auftretende zwei und drei Metalle verbrückende Schwefelatome mit Luftsauerstoff bzw. *m*-CIPBS zu SO-Brückenliganden oxidieren können [15,25]. Die einfache Luftoxidation einer Sulfidobrücke eines Cuban-Systems gelang inzwischen auch Müller et al. [27]. Auch die Thiocarbonylfunktion eines Metallodithiocarboxylats lässt sich zum Metallosulfinderivat oxidieren [28].

Spektroskopische Charakterisierung

In Tab. 1 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten der Produkte 2–4 aufgeführt. Die elektronenstossinduzierten Massenspektren von 2–4 zeigen neben den jeweiligen Molekülionen das vollständige Fragmentierungsmuster $[M - n\text{CO}]^+$ ($n = 1-6$ für 2 und 4; $n = 1-7$ für 3); bei 2 und 4 tritt ausserdem als Bruchstück $[M - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ auf. Wegen gleicher Massenzahlen lässt sich nicht entscheiden, in welcher Reihenfolge CO und C_2H_4 bei 2 und 4 eliminiert werden. Als intensivstes Signal tritt bei 2 und 4 jeweils $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$, bei 3 $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}]^+$ auf.

Nach den IR-Spektren sind alle drei Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S})_2$ -Abkömmlinge [29]; im 5μ -Bereich werden jeweils 5 C=O-Valenzschwingungen gefunden. Die Symmetrierniedrigung beim Übergang von C_{2v} (für 2 und 3: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2A_2 + 2B_1 + B_2$) nach C_s (für 4: $3A' + 3A''$) macht sich lediglich in der zusätzlichen Schulter des Feststoffspektrums bemerkbar. Wegen der stärkeren π -Acidität des oxidierten Liganden liegen die Banden von 4 bei höheren Wellenzahlen als die von 2. Im Falle von 4 wird zusätzlich eine starke Absorption bei 1103 cm^{-1} für $\nu(\text{S}=\text{O})$ gefunden; sie liegt im Bereich der $\nu(\text{S}=\text{O})$ von μ_3 -SO-Liganden ($4z-4e$ -System [15,25,26,30,31]), die nach der Isolobal-Analogie [23] als metallorganische Analoga von Sulfonen aufzufassen sind (in 4: $(\text{CO})_3\text{FeX}_2 \leftrightarrow d^6\text{-ML}_5 \leftrightarrow \text{CH}_2 \leftrightarrow \text{O}$ bzw. $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{S})\text{X} \leftrightarrow d^7\text{-ML}_5 \leftrightarrow \text{CH}_3$). Die Bande bei 1776 cm^{-1} für 3 wird der C=O-Valenzschwingung des Dithiocarbonatliganden S_2CO zugeordnet.

Die hohe Symmetrie der Cluster 2 und 3 wird durch die ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verdeutlicht. Man beobachtet jeweils nur ein Singulett-Signal für die Protonen und die C-Atome der Ethenbrücke in 2 und die C-Atome der Carbonylliganden in 2 und 3; das Singulett der S-ständigen Carbonylbrücke von 3 liegt bei 184.6 ppm. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des oxidierten Clusters 4 zeigt wegen der chemisch unterschiedlichen C-Atome der Ethenbrücke nunmehr zwei Signale; wegen des abschirmenden Effektes der benachbarten SO-Gruppe liegt das Signal von C(1) im Vergleich mit 2 bei tieferem Feld, das andere Signal erscheint wegen der nun erhöhten Elektronendichte von C(2) bei höherem Feld. Auch in 4 wird nur ein Singulett für die C-Atome der Carbonylliganden gefunden. Das ^1H -NMR-Spektrum von 4 zeigt das Linienmuster des erwarteten AA'XX'-Systems, dessen AA'-Teil seinen Schwerpunkt bei 2.17 ppm hat und den Protonen am C(2)-Atom zugeordnet wird, während der XX'-Teil bei 3.62 ppm die Protonen am C(1) repräsentiert; auf eine Bestimmung der Kopplungskonstante wurde wegen der schlechten Auflösung der Multipletts verzichtet.

TABELLE 1
EINIGE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE 2-4

Komplex	IR (cm ⁻¹) ^a		$\nu(\text{X}=\text{O})$ ^b	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ^b	$\nu(\text{X}=\text{O})$ ^b	¹ H-NMR δ (ppm) ^c	¹³ C(¹ H)-NMR δ (ppm) ^c	EI-MS ^d	I_{rel}
	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ^a	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ^b							
2	2076m	2073m	-			2.38s (C ₂ H ₄)	36.31s (C ₂ H ₄) 208.22s (C≡O)	372[M] ⁺	25
	2037st	2032st						344	[M - nCO/C ₂ H ₄] ⁺ (n = 1-6)
	2001st	1996sst						:	
	1995sst	1989sst						176	
	1985m	1978m						176[Fe ₂ S ₂] ⁺	100
3	2096m	2095m	1776m			-	184.64s (C=O) 204.93s (C≡O)	372[M] ⁺	23
	2061st	2058st	(X = C)					344	[M - nCO] ⁺ (n = 1-7)
	2023st	2020st						:	
	1985st	1986sst						176	
	1972m	1970m						176[Fe ₂ S ₂] ⁺	100
	4	2082m	2081m	1103st			2.17m (C(2)) 3.62m (C(1))	23.03s (C(2)) 55.59s (C(1)) 206.72s (C≡O)	388[M] ⁺
2044sst		2036sst	(X = S)					360	[M - nCO/C ₂ H ₄] ⁺ (n = 1-6)
2021st		2016sst						:	
2001st		1999sch						192	
1995m		1990st						192[Fe ₂ S ₂ O] ⁺	100
	1985sch								

^a In Hexan. ^b In KBr. ^c In CDCl₃. ^d Bez. ⁵⁶Fe.

Molekülstruktur des Clusters 4

Zur Diskussion der Molekülstruktur von 4 kann auf die von 2 [1] Bezug genommen werden. Tabelle 2 gibt die Atomparameter, Tab. 3 die wichtigsten Strukturdetails wieder, und die Fig. 1 zeigt zwei Ansichten des Moleküls 4. Es besteht aus dem gleichen pseudotetraedrischen $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$ -Grundgerüst wie 2, dessen S_2 -Einheit jedoch nunmehr durch Ethen (C–C 150.1(6) pm) unsymmetrisch überbrückt ist. Die Geometrie am Eisen, die Fe–Fe- und Fe–S-Bindungslängen liegen zwar im üblichen Rahmen, die Einführung des elektronegativen Sauerstoffs und die damit verbundene Radienkontraktion am S(1)-Atom führt zu den erwarteten Bindungsverkürzungen und Winkelvergrößerungen: die Fe–S(1)-Abstände sind um ca. 8 pm kürzer als die analogen Fe–S(2)-Abstände bzw. als im nicht-oxidierten Komplex 2. Auch der S(1)–C(1)-Abstand ist um 4 pm deutlich kürzer als der S(2)–C(2)-Abstand; dementsprechend weiten sich die Winkel am S(1)-Atom etwas auf. Die Länge der S=O-Bindung mit 147.7 pm entspricht der im freien SO-Molekül. Der interessante Molekülteil ist die Sulfenat-Funktion; sie zeigt am S(1) die durch das Fe_2S_2 -Gerüst erzwungene stark verzerrte Tetraeder-Geometrie, wobei O(1) exakt in der durch das S_2C_2 -Gerüst vorgegebenen Spiegelebene des Clusters 4 eingebaut wird, sodass die beiden Winkelpaare Fe–S(1)–O(1) bzw. Fe–S(1)–C(1)

TABELLE 2

LAGEPARAMETER AND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN B_{aq} ($\times 10^4$ pm²) DER ATOME IN KOMPLEX 4 ^{a, b}

Atom	x	y	z	B_{aq}
Fe(1)	0.13707(6)	0.07220(7)	0.16755(3)	2.62(1)
Fe(2)	0.39757(6)	0.15477(7)	0.12377(3)	2.82(1)
S(1)	0.2070(1)	0.0873(1)	0.05407(5)	2.68(2)
S(2)	0.2165(1)	0.3272(1)	0.15806(6)	3.45(2)
O(1)	0.2015(3)	–0.0443(4)	–0.0003(2)	3.96(6)
O(11)	–0.1900(4)	0.1274(7)	0.1647(2)	7.7(1)
O(12)	0.1985(4)	0.0686(6)	0.3273(2)	6.6(1)
O(13)	0.1330(5)	–0.2752(4)	0.1568(2)	6.5(1)
O(21)	0.5973(4)	0.3667(5)	0.0397(2)	6.72(9)
O(22)	0.5454(4)	0.1849(7)	0.2694(2)	8.4(1)
O(23)	0.5529(4)	–0.1479(4)	0.0928(2)	5.34(8)
C(1)	0.1225(5)	0.2646(6)	0.0136(2)	4.01(9)
C(2)	0.1315(5)	0.3960(6)	0.0700(3)	4.4(1)
C(11)	–0.0630(4)	0.1033(6)	0.1648(2)	4.10(9)
C(12)	0.1742(5)	0.0704(6)	0.2652(2)	3.98(9)
C(13)	0.1348(5)	–0.1399(5)	0.1622(2)	3.81(9)
C(21)	0.5191(5)	0.2839(6)	0.0709(3)	4.3(1)
C(22)	0.4881(5)	0.1745(7)	0.2119(3)	4.8(1)
C(23)	0.4940(4)	–0.0295(5)	0.1049(2)	3.42(8)
H(11)	0.019(5)	0.235(6)	–0.004(3)	5(1)*
H(12)	0.183(5)	0.290(6)	–0.027(3)	6(1)*
H(21)	0.036(4)	0.428(5)	0.082(2)	4(1)*
H(22)	0.215(6)	0.475(7)	0.059(3)	9(2)*

^a $B_{\text{aq}} = 4/3(B_{11}a^{*2} \dots + B_{12}a^*b^* \cos \gamma \dots)$. ^b Standardabweichungen in Klammern, zur Bezeichnung der Atome siehe Fig. 1; * Die H-Atome wurden mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

TABELLE 3

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON $[(CO)_3\overline{Fe}]_2SC_2H_4S(O)$ (**4**) (in Klammern Standardabweichungen) ^a

Fe(1)–Fe(2)	252.8(1)	C(1)–C(2)	150.1(6)
Fe(1)–S(1)	215.9(1)	C(1X)–O(1X) ^b	113.6
Fe(1)–S(2)	224.3(1)	C(2X)–O(2X) ^b	114.0
Fe(1)–C(O) ^b	178.0	C(1)–H(11)	98(5)
Fe(2)–S(1)	215.9(1)	C(1)–H(12)	94(5)
Fe(2)–S(2)	223.9(1)	C(2)–H(21)	90(4)
Fe(2)–C(O)	179.0	C(2)–H(22)	102(6)
S(1)–O(1)	147.4(3)	S···S	274.7(1)
S(1)–C(1)	180.5(4)		
S(2)–C(2)	184.4(4)		
Fe(2)–Fe(1)–S(1)	54.16(3)	S(2)–Fe(2)–C(23)	160.8(1)
Fe(2)–Fe(1)–S(2)	55.55(3)	C(O)–Fe(2)–C(O) ^b	96.3
Fe(2)–Fe(1)–C(11)	148.3(2)	Fe(1)–S(1)–Fe(2)	71.68(3)
Fe(2)–Fe(1)–C(12)	99.1(1)	Fe(1)–S(1)–O(1)	126.0(1)
Fe(2)–Fe(1)–C(13)	105.3(1)	Fe(1)–S(1)–C(1)	108.4(2)
S(1)–Fe(1)–S(2)	77.23(4)	Fe(2)–S(1)–O(1)	127.1(1)
S(1)–Fe(1)–C(11)	105.1(1)	Fe(2)–S(1)–C(1)	109.7(2)
S(1)–Fe(1)–C(12)	152.8(1)	O(1)–S(1)–C(1)	109.0(2)
S(1)–Fe(1)–C(13)	90.5(1)	Fe(1)–S(2)–Fe(2)	68.7(3)
S(2)–Fe(1)–C(11)	99.7(2)	Fe(1)–S(2)–C(2)	103.7(2)
S(2)–Fe(1)–C(12)	91.8(2)	Fe(2)–S(2)–C(2)	103.9(2)
S(2)–Fe(1)–C(13)	160.8(1)	S(1)–C(1)–C(2)	107.5(3)
C(O)–Fe(1)–C(O) ^b	97.2	S(2)–C(2)–C(1)	112.4(3)
Fe(1)–Fe(2)–S(1)	54.16(3)	Fe(1)–C–O ^b	178.5
Fe(1)–Fe(2)–S(2)	55.75(3)	Fe(2)–C–O ^b	178.5
Fe(1)–Fe(2)–C(21)	151.1(1)	S(1)–C(1)–H(11)	108.(3)
Fe(1)–Fe(2)–C(22)	97.9(1)	S(1)–C(1)–H(12)	106.(3)
Fe(1)–Fe(2)–C(23)	105.1(1)	C(2)–C(1)–H(11)	115.(3)
S(1)–Fe(2)–S(2)	77.34(4)	C(2)–C(1)–H(12)	110.(3)
S(1)–Fe(2)–C(21)	107.7(1)	H(11)–C(1)–H(12)	110.(4)
S(1)–Fe(2)–C(22)	151.8(29)	S(2)–C(2)–H(21)	106.(3)
S(1)–Fe(2)–C(23)	91.8(2)	S(2)–C(2)–H(22)	96.(3)
S(2)–Fe(2)–C(21)	101.1(1)	C(1)–C(2)–H(21)	109.(3)
S(2)–Fe(2)–C(22)	90.2(1)	C(1)–C(2)–H(22)	112.(3)

^a Zur Bezeichnung der Atome siehe Fig. 1. ^b Durchschnittswerte ($X = 1-3$).

jeweils identisch sind. Die Carbonylliganden am Eisen sind wie in **1** bzw. **2** ekliptisch angeordnet. Oxidationsbedingt hat der S···S-Kontaktabstand in **4** (274.7 pm) um 15 pm gegenüber dem in **2** abgenommen.

Experimentelles

Sämtliche Synthesen und anschließende Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt (Schlenkrohr-Technik). Die Solvenzien wurden unter gereinigtem Stickstoff getrocknet und frisch destilliert verwendet. Das für die Säulenchromatographie eingesetzte Kieselgel-60 (Merck, Art.-Nr. 7734) wurde unter Erhitzen am Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils dünnschichtchromatographisch (auf Aluminiumfolie aufgetragenes Kieselgel mit Fluoreszenzindikator (254 nm)) verfolgt. Die

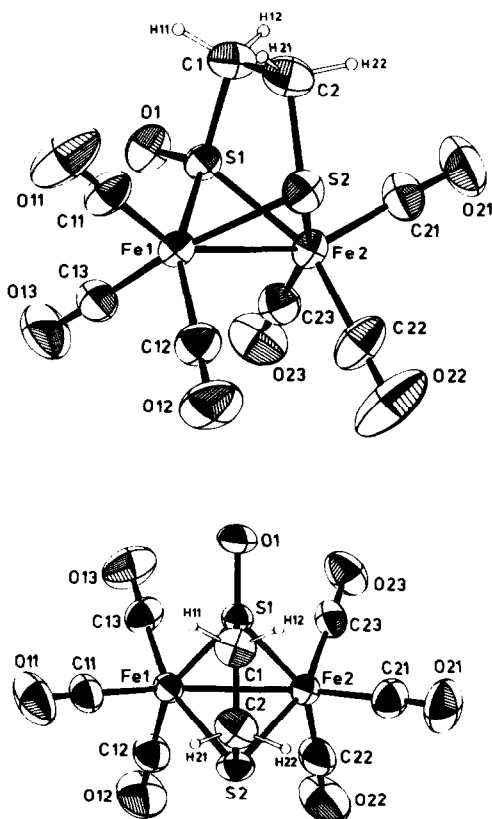


Fig. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{O})$ (**4**).

Ausgangsverbindung **1** wurde nach der Vorschrift von Hieber et al. [32] dargestellt und durch Sublimation gereinigt; *m*-CIPBS wurde käuflich erworben (Janssen). Für die Photosynthesen diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1 der Quarzlampengesellschaft Hanau. Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden in geschlossenen Kapillaren bestimmt (Büchi SMP-20). Für spektroskopische Messungen dienten folgende Geräte: IR: Perkin-Elmer IR 598 mit Datenstation 3600; NMR: Bruker AC 80 (^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR; Messfrequenz 80 bzw. 20.115 MHz, interner Standard TMS); EI-MS: Varian MAT 711 A (EI-Energie 70 eV, Quelltemperatur 200°C).

(μ-1,2-Ethandithiolato-S,S')bis(tricarbonylisen)(Fe-Fe) (**2**)

Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 1032 mg (3 mmol) **1** in 150 ml THF wird 3 h in einer Photolyseapparatur belichtet, wobei ständig ein schwacher Ethenstrom durchgeleitet wird. Nach dem Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen wird das Filtrat bis zur Trockene eingengt; dieser Rückstand wird an einer mit Kieselgel/Hexan beschickten Säule (30 × 2.2 cm) chromatographiert. Zunächst wird wenig **1** eluiert, in der orangefarbenen Phase fallen beim Abziehen des Solvens rote Kristalle von **2** an, Ausbeute 725 mg (65%).

(μ-Dithiocarbonato-S,S')bis(tricarbonyl-eisen)(Fe-Fe) (3)

Unter ständigem Durchleiten von gereinigtem Kohlenmonoxid wird eine auf -10°C gekühlte Lösung von 515 mg (1.5 mmol) **1** in 200 ml THF ca. 45 min in einer Photolyseapparatur belichtet. Unlösliche, fast schwarze Bestandteile werden anschliessend abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt, und der Rückstand zunächst mit Petrolether ($30/50^{\circ}\text{C}$) ca. 5 h in einer Soxhletapparatur extrahiert, nach Abziehen des Solvens an einer mit Kieselgel/Hexan gefüllten Säule (30×2.5 cm) chromatographiert. Nach Eluieren der ersten roten Phase mit wenig **1** wird eine zweite bräunlichrote Phase eluiert, die nach Abziehen des Solvens rote Kristalle von **3** ergibt, Ausbeute 265 mg (47%).

(μ-1,2-Ethansulfenatothiolato-S,S')bis(tricarbonyl-eisen)(Fe-Fe) (4)

Eine Lösung von 744 mg (2 mmol) **2** in 50 ml Toluol wird mit 50 ml einer 0.08 molaren Lösung von *m*-CIPBS in Toluol vereinigt und 2 h unter kräftigem Rühren auf ca. 80°C erhitzt, wobei sich die Lösung allmählich von rotbraun nach gelb aufhellt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (CHCl_3 : $R_f = 0.85$ **2**, $R_f = 0.25$ **4**), verändert sich die Menge von **2** nicht mehr, dann wird die Reaktion abgebrochen. Ein weiterer Zusatz von *m*-CIPBS ist wegen der folgenden Trennungszusatzur nicht ratsam. Eine höhere Reaktionstemperatur sollte ebenfalls vermieden werden, da sich sonst sehr schnell ein unlöslicher Niederschlag bildet und die Ausbeute von **4** drastisch verringert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird getrocknetes NH_3 in die Lösung geleitet und der Grossteil der Säure als Ammoniumsalz ausgefällt. Vom Niederschlag wird über Seesand abfiltriert und das Filtrat auf ca. 5 ml eingeeengt. Noch vorhandenes Edukt **2** und *m*-CIBS werden säulenchromatographisch (Kieselgel/ CHCl_3 , 40×3 cm) abgetrennt. Die Aufarbeitung von **4** kann an Luft erfolgen, es ist jedoch notwendig, absolut trockenes Chloroform zu verwenden, da die vollständige Abtrennung der *m*-CIBS bei erhöhter Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase sonst nicht möglich ist. Die letzte gelbe Phase wird dünnschichtchromatographisch auf *m*-CIBS-Verunreinigungen überprüft ($R_f = 0.3$ – 0.4 *m*-CIBS); gegebenenfalls wird die Trennung über die Säule wiederholt, Ausbeute 272 mg (36%).

Untersuchungen zur Darstellung von (μ-Dischwefeldioxid-S,S')bis(tricarbonyl-eisen)(Fe-Fe) (5)

(a) *Durch Oxidation von 1 mit m-CIPBS.* Auf ähnliche wie im vorstehenden Abschnitt beschriebene Weise wurde auch die zweikernige Verbindung **1** mit *m*-CIPBS behandelt. Bei Versuchen bei Raumtemperatur wurde stets das Edukt unverändert zurückgewonnen, bei Temperaturen oberhalb von 50°C trat stets Zersetzung ein; in keinem Falle liessen sich Verbindungen des Typs $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}(\text{SO})$ bzw. $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{SO})_2$ nachweisen.

(b) *Durch Oxidation von 2 mit m-CIPBS.* Bei analogen Umsetzungen des Ethandithiolato-Komplexes **2** mit überschüssiger *m*-CIPBS in Toluol wird keinerlei Umsetzung bei Raumtemperatur beobachtet; bei 80 – 100°C tritt Niederschlagsbildung und Aufhellung der rotbraunen Lösung nach gelb auf, ohne dass Ethenabspaltung nachgewiesen werden kann. Die Abtrennung der *m*-CIPBS ist problematisch; sie gelingt nach o.g. Muster nur durch mehrfache Kombination von Fällungsreaktion mit NH_3 und chromatographischer Trennung über Kieselgel/Chloroform. Am Ende lässt sich jedoch wieder kein S_2O_2 -Cluster, sondern lediglich

TABELLE 4
ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE 2–4

Komplex	Schmp. (°)	Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analysewerte (Gef.(ber.)(%))		
				C	H	S
2	57	orange- rot	C ₈ H ₄ O ₆ S ₂ Fe ₂ (371.94)	25.88 (25.81)	1.01 (1.08)	18.64 (17.85)
3	81	rot	C ₇ O ₇ S ₂ Fe ₂ (371.93)	22.55 (22.60)	–	16.92 (17.24)
4	87	orange	C ₈ H ₄ O ₇ S ₂ Fe ₂ (387.94)	24.29 (24.74)	1.09 (1.03)	17.15 (16.49)

der Sulfenatothiolato-Komplex 4 in geringer Menge isolieren und nachweisen.
Tabelle 4 fasst analytische Daten der Komplexe 2–4 abschliessend zusammen.

Kristallstrukturanalyse von 4

Ein Kristall von 4 der Grösse $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm wurde aus Toluol bei -20°C erhalten; $d(\text{röntg.})$ 1.942 g cm^{-3} ; monoklines Kristallsystem: Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterkonstanten (bei 20°C): a 878.6(3), b 832.9(3), c 1813.0(5) pm; β $90.77(3)^\circ$; V $1326.6 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$; linearer Absorptionskoeffizient: μ 17.41 cm^{-1} ; 5888 gemessene Reflexe, LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur, 3062 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2148 mit $I > 3\sigma(I)$; Zahl der verfeinerten Parameter 189 (Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius; Mo- K_α -Strahlung, λ 71.073 pm; Beugungswinkelbereich $3\text{--}28^\circ$; Messtemperatur 20°C); $R = 0.028$; $R_w = 0.031$. Lösung der Struktur mit direkten Methoden (SHELX84) [33]; Verfeinerung mit VAX-SDP [34], alle Atomlagen mit anisotropen Temperaturparametern, H-Atome mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren*.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse, Herrn Prof. Dr. G.M. Sheldrick für das Pre-release von SHELX84 und Herrn Dr. H. Mayer für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Literatur

- 1 J. Messelhäuser, I.-P. Lorenz, K. Haug und W. Hiller, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1064.
- 2 C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 4 (1965) 1.
- 3 L.L. Nelson, F.Y.K. Lo, D. Rae and L.F. Dahl, J. Organomet. Chem., 225 (1982) 309.
- 4 (a) H. Vahrenkamp und D. Wolters, Angew. Chem., 95 (1983) 152; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 154; (b) R.L. De, D. Wolters und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 283.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie/Physik/Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52220, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 5 E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 1; R.L. De und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 983.
- 6 G. Maier und S. Pfriem, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 520.
- 7 W. Hieber und A. Zeidler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 329 (1964) 92.
- 8 R. Rossetti, G. Gervasio und P.L. Stanghellini, *Inorg. Chim. Acta*, 35 (1979) 73.
- 9 N.S. Nametkin, V.D. Tyurin, O.V. Kuz'min, A.I. Nekhaev und M. Mavlonov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1976) 3143.
- 10 D. Seyferth, R.S. Henderson und L.-C. Song, *Organometallics*, 1 (1982) 125 und die dort zit. Lit.
- 11 E.E. Reich, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, Chemical Publishing Co., New York 1960, Vol. 1, S. 377.
- 12 I.-P. Lorenz und J. Messelhäuser, unveröffentlichte Ergebnisse; J. Messelhäuser, Dissertation Universität Tübingen 1986.
- 13 D. Seyferth und H.P. Withers, *Organometallics*, 1 (1982) 1294.
- 14 I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und K. Haug, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 228.
- 15 I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und M. Conrad, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 121.
- 16 W.A. Schenk, J. Leissner und C. Burschka, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1264.
- 17 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 35.
- 18 J.T. Herron und R.E. Huie, *Chem. Phys. Lett.*, 76 (1980) 322; P.W. Schenk und R. Steudel, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 402.
- 19 F.A. Cotton, J.R. Kolb und B.R. Stults, *Inorg. Chim. Acta*, 15 (1975) 239.
- 20 F.A. Cotton, B.E. Hanson, J.D. Jamerson und B.R. Stults, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3293.
- 21 S.S. Nametkin, B.I. Kolobkov, V.D. Tyurin, A.N. Muratov, A.I. Nekhaev, M. Mavlonov, A.Y. Siderido, G.G. Aleksandrov, A.V. Lebedev, M.T. Tashev und L.B. Dustov, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 393.
- 22 M. Dekker und G.R. Knox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1967) 1243; R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2323.
- 23 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 24 G. Maier, M. Hoppe und H.P. Reisenauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 990.
- 25 I.-P. Lorenz und J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 403.
- 26 J. Hoots, D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3130.
- 27 A. Müller, E. Krickemeyer, R. Jostes, H. Bögge, E. Diemann und U. Bergmann, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1715.
- 28 I.-P. Lorenz und B. Schabert, Manuskript in Vorbereitung.
- 29 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Eisen, Ergänzungsband C1 (Eisenorganische Verbindungen), Springer Verlag, Berlin, 1979, S. 74.
- 30 L. Markó, B. Marko-Monostory, T. Madach und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 226.
- 31 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 337.
- 32 W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91.
- 33 Programm SHELX84, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen.
- 34 B.A. Frenz, Structure Determination Package, Texas, U.S.A. und Enraf-Nonius, Delft.