

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

XXVI *. REGIOSPEZIFISCHE TEMPLATALKYLIERUNGEN AN $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_2]$ -ZENTREN: SYNTHESE UND STRUKTUR DER EISEN(II)-KOMPLEXE $[\text{FeL}^1\text{L}^2(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd})]$ MIT DEM STERISCH ANSPRUCHSVOLLEN VIERZÄHNIGEN THIOETHER-THIOLAT-LIGANDEN $\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd}^{2-} = (\text{TETRA-}t\text{-BUTYL})\text{-2,3;8,9-DIBENZO-1,4,7,10-TETRATHIADECAN(2-)}^{**}$; ($\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{CO}$, PMe_3 ; $\text{L}^1 = \text{CO}$, $\text{L}^2 = \text{PMe}_3$, PPh_3)

DIETER SELLMANN*, GERHARD FREYBERGER, RAINER EBERLEIN, ELMAR BÖHLEN,
Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

GOTTFRIED HUTTNER und LASZLO ZSOLNAI

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 3. November 1986)

Summary

In order to obtain sterically demanding thiolate ligands 3,5-di(*t*-butyl)benzene-1,2-dithiol (**1e**) was synthesized. Its dianion $[\text{}^t\text{bu}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{S}_2]^{2-}$ reacts with Fe^{II} ions and CO yielding *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{}^t\text{bu}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$, which can be regiospecifically alkylated by 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ forming neutral $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd})]$ (**4b**). Compound **4b** contains the tetradentate thioether-thiolate ligand (tetra-*t*-butyl)-2,3;8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecane(2-) ($\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd}^{2-}$) which carries *t*-butyl groups in the *ortho*-positions of the two thiolate functions thus sterically protecting its own thiolate groups in $\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd}^{2-}$ as well as the Fe centers in **4b**. This is shown by X-ray diffraction analysis of **4b**, and reactivity as well as solubility studies of $[\text{Fe}(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd})]$ complexes compared to unsubstituted $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$. The free ligand $\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd-H}_2$ (**5b**) is obtained from **4b** by hydrolysis. $\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd}^{2-}$ reacts with Fe^{II} ions, yielding readily soluble $[\text{Fe}(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd})]$ which upon reaction with CO, PMe_3 or PPh_3 , gives $[\text{FeL}^1\text{L}^2(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dtttd})]$, ($\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{CO}$ or PMe_3 ; $\text{L}^1 = \text{CO}$, $\text{L}^2 = \text{PMe}_3$ or PPh_3).

* XXV. Mitteilung s. Ref. 1.

** Dieses Acronym wurde in Anlehnung an die Bezeichnung für den Grundkörper gewählt. Den IUPAC-Empfehlungen zufolge dürfte der Ligand am ehesten mit 1,2-Bis(2-mercapto-3,5-di-*t*-butylphenylthio)ethan(2-) zu bezeichnen sein.

Zusammenfassung

Es wird die Synthese des sterisch anspruchsvollen Thiolatliganden 3,5-Di(*t*-butyl)benzol-1,2-dithiol (**1e**) berichtet. Das Anion $[\text{}^t\text{bu}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{S}_2]^{2-}$ reagiert mit Fe^{II} -Ionen und CO zu $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{}^t\text{bu}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$, das sich mit 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ regiospezifisch zu dem neutralen $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttd})]$ (**4b**) alkylieren lässt. **4b** enthält den vierzähligen Thioether-thiolatliganden (Tetra-*t*-butyl)-2,3;8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(2-) ($\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttd}^{2-}$) der in *ortho*-Stellung zu den Thiolatfunktionen *t*-Butylgruppen trägt; sie schirmen sterisch die Thiolatome in $\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttd}^{2-}$ selbst und darüberhinaus auch die Fe-Zentren in **4b** ab. Dies ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse von **4b** und der Reaktivität bzw. Löslichkeit der $[\text{Fe}(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttd})]$ -Komplexe im Vergleich zu den unsubstituierten $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ -Verbindungen. Der freie Ligand $\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttd-H}_2$ (**5b**) wird durch Hydrolyse von **4b** erhalten. $\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttd}^{2-}$ ergibt mit Fe^{II} -Ionen das gut lösliche $[\text{Fe}(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttd})]$, das seinerseits mit CO, PMe_3 sowie PPh_3 die $[\text{FeL}^1\text{L}^2(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttd})]$ -Komplexe liefert ($\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{CO}$ oder PMe_3 ; $\text{L}^1 = \text{CO}$, $\text{L}^2 = \text{PMe}_3$ oder PPh_3).

Einleitung

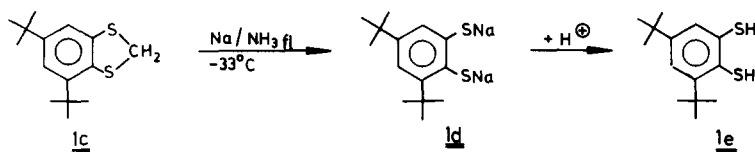
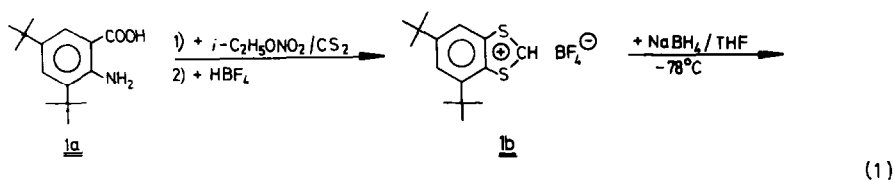
Ziel vieler Synthesen von Übergangsmetallkomplexen mit Schwefelliganden sind Modellverbindungen für Redoxenzyme, deren aktive Zentren aus Übergangsmetallen mit einer Ligandensphäre von Schwefelatomen bestehen [2]. Im Hinblick auf Oxido-Reduktasen kommt dabei besonderes Interesse solchen Komplexen zu, an deren Metall-Schwefel-Zentren in gezielter und überschaubarer Weise Elementarreaktionen wie Additions-Eliminierungs-, Substitutions- oder Redoxreaktionen durchführbar sind. In diesem Zusammenhang haben wir Übergangsmetallkomplexe mit dem vierzähligen Thioether-thiolatliganden $\text{dttd}^{2-} = 2,3;8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(2-)}$ [3] untersucht, dabei aber oft die Bildung schwer bis unlöslicher Produkte beobachtet, die sich nur unzureichend charakterisieren liessen; z.B. spaltet $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ beim Erhitzen in Lösung rasch CO ab und geht in das praktisch unlösliche, wahrscheinlich zweikernige $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dttd}]$ über, in dem die Fe-Zentren über Thiolatome verbrückt sind [4].

An dieser Stelle sei über erste Ergebnisse der Versuche berichtet, dieses Problem durch Einführung raumerfüllender *t*-Butylsubstituenten in die Benzolringe des dttd -Liganden zu lösen.

Ergebnisse und Diskussion

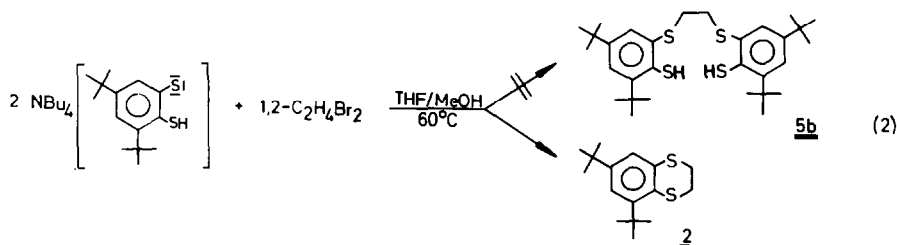
Das für die Synthese von dttd-H_2 erforderliche *o*-Benzoldithiol ist aus *o*-Aminothiophenol [5], Anthranilsäure [6] oder *o*-Dibrombenzol [7] relativ bequem zugänglich. Wesentlich schwieriger sind im Benzolring gezielt substituierte Derivate wie z.B. Tetramethyl-*o*-benzoldithiol [8] oder Tetrachlor-*o*-benzoldithiol [9] zu erhalten und mehrfach *t*-butylsubstituierte Derivate waren unseres Wissens bislang unbekannt [10]. Wir haben eine solche Verbindung, 3,5-Di(*t*-butyl)benzoldithiol (**1e**) nach der Reaktionsfolge gemäss Gl. 1 erhalten.

Die 3,5-Di(*t*-butyl)anthranilsäure **1a** [11] wird zunächst analog zur Methode von Degani und Fochi [6] diazotiert und in das Dithioliumsalz **1b** überführt. **1b** wird



anschliessend jedoch mit NaBH_4 erst zu dem Dithioketal **1c** reduziert, das mit Na/NH_3 wesentlich reineres **1d** bzw. **1e** liefert als sich bei der direkten Reduktion von **1b** mit Na/NH_3 erhalten lässt. **1e** ist bei Normalbedingungen ein blassgelbes, hochviskoses Öl.

Bei dem Versuch, aus dem einfach deprotonierten **1e** nach Gl. 2 direkt den vierzähligen Liganden ${}^t\text{bu}_4\text{-dtd-H}_2$ (**5b**) zu erhalten, wurde nur der Ringschluss zu dem 6-Ringsystem **2** beobachtet.

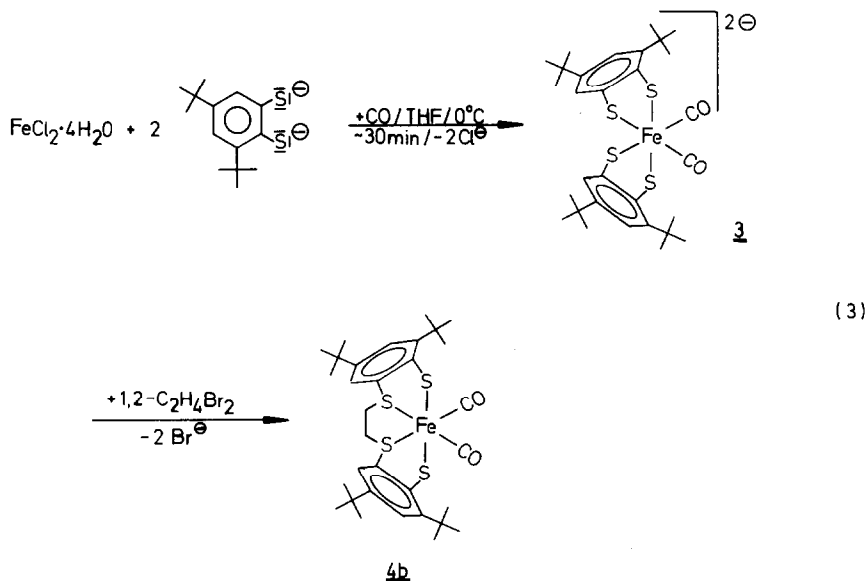


Die sterische Abschirmung der einen SH-Funktion durch die *ortho*-ständige *t*-Butylgruppe ist offensichtlich zu gering, um diese unerwünschte Reaktion zu verhindern; möglicherweise ist zusätzlich der Unterschied der $\text{p}K_s$ -Werte der beiden SH-Funktionen zu klein, um im Gleichgewicht eine hinreichende Konzentration des Monoanions $[{}^t\text{bu}_2\text{-C}_6\text{H}_2(\text{SH})\text{S}]^-$ zu gewährleisten.

Wir haben deswegen versucht, **5** analog zur Synthese des Grundkörpers dtd-H_2 nach Gl. 3 durch eine Templatreaktion an $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_2]$ -Zentren zu erhalten. Gleichzeitig erhofften wir dabei, dass die gegenseitige Abstossung der *t*-Butylgruppen in den *cis*-ständigen Dithiolatliganden die bevorzugte Bildung nur eines und zwar des in Gl. 3 angegebenen Isomeren **4b** begünstigen würde.

Bei der IR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion wird zunächst die Bildung des tiefroten Dianions **3** anhand der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1980 und 1920 cm^{-1} beobachtet. Nach Zugabe von $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ verschwinden diese beiden Banden und es tauchen die Absorptionen von **4b** bei 2040 sowie 1995 cm^{-1} auf; eine zusätzlich auftretende $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1920 cm^{-1} weist auf die Bildung einer weiteren Verbindung hin, die jedoch bislang nicht identifiziert wurde.

Durch Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile, Aufnehmen des viskosen Rückstandes in Toluol oder CH_2Cl_2 , Filtration und Kühlen auf -78°C lässt sich

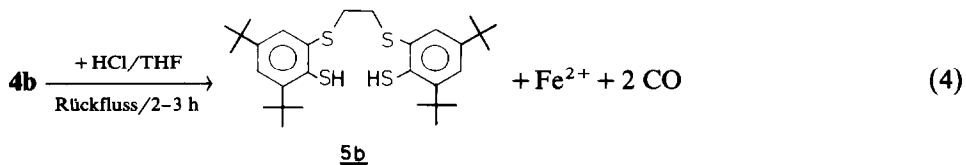


4b aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und in ca. 55–60% Ausbeute isolieren. Aus Toluol kristallisiert es in hexagonalen Prismen als Solvat [**4b** · Toluol]. **4b** löst sich gut in THF, CH₂Cl₂, Toluol sowie CS₂ und ist thermisch erheblich stabiler als [Fe(CO)₂(dttdd)]; selbst bei mehrstündigem Erhitzen in siedendem THF spaltet es nur geringfügig CO ab.

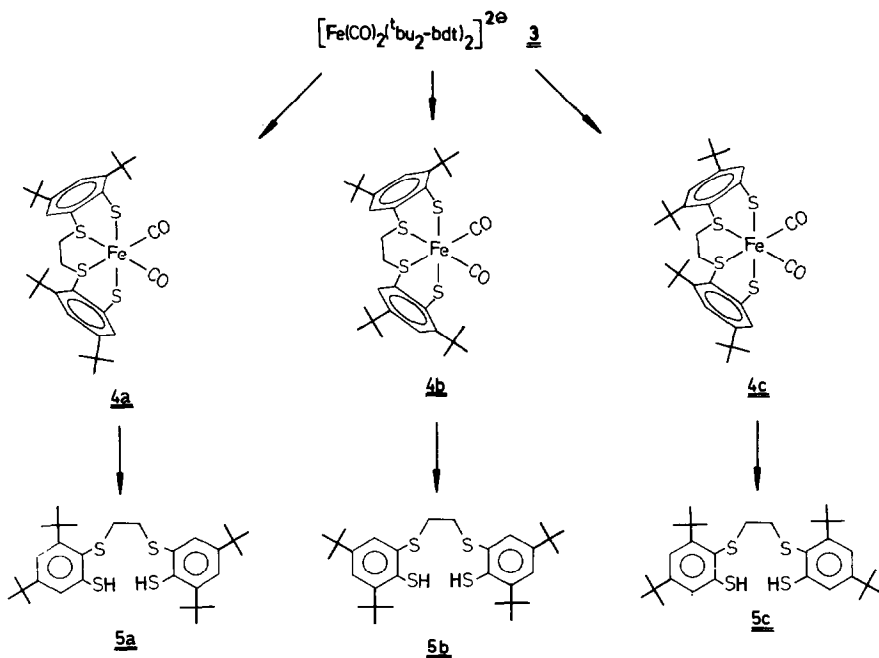
Von besonderem Interesse war natürlich die Frage, ob bei der Alkylierung nach Gl. 3 die beiden Dithiolatliganden regiospezifisch miteinander verknüpft worden waren. Bei einer Verbrückung der *cis*-ständigen Thiolatfunktionen in [Fe(CO)₂(^tbu₂-C₆H₂S₂)₂]²⁻ – und nur solche lassen sich wegen der Länge der C₂H₄-Brücke miteinander verknüpfen – sind bezüglich der Stellung der *t*-Butylgruppen (^tbu₄-dttdd)-Liganden zu erwarten, die z.B. die in Schema 1 angegebenen Komplexe **4a**, **4b** und **4c** bilden können. (Wie bei dttdd-Komplexen bisher ausschliesslich beobachtet, sind dabei die Thiolatfunktionen *trans*-ständig).

Hinweise auf eine symmetrische Verknüpfung der Dithiolatliganden bei der Reaktion nach Gl. 3 lieferten die ¹H-NMR-Spektren des [Fe(CO)₂]-Komplexes bzw. des hydrolytisch daraus freigesetzten Liganden, in denen die vier *t*-Butylgruppen jeweils nur als zwei scharfe Singletts auftreten (s. Tab. 3). Der endgültige Beweis für die Bildung des Isomeren **5b** ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse von [**4b** · Toluol].

Bei der Umsetzung nach Gl. 4 wird der Ligand aus **4b** abgespalten und lässt sich



mit ca. 85% Ausbeute in farblosen Kristallen isolieren. Sein ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄) weist zwei scharfe Singletts für die *t*-Butylgruppen auf, und auch die



SCHEMA 1. Isomeriemöglichkeiten bei der Templat-Alkylierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{}^t\text{bu}_2\text{-bdt})_2]^{2-}$.

C_2H_4 -Protonen sowie die beiden SH-Protonen liefern jeweils nur ein Singulett. Die grosse chemische Verschiebung der SH-Protonen (5.8 ppm) lässt sich dabei durch den Van der Waals-Effekt der *ortho*-ständigen *t*-Butylgruppen deuten. (In dtttd- H_2 treten demgegenüber die SH-Protonen bei 4.15 ppm auf) [12].

Bei der Templat-synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ aus $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$ lassen sich optimierte Ausbeuten von bis zu 90% erzielen [13]. Demgegenüber sind die Ausbeuten an **4b** mit ca. 55% relativ niedrig und die bei der Umkristallisation von **4b** zurückbleibenden Mutterlaugen enthalten entsprechend relativ grosse Mengen anderer Produkte. Sie ergeben nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile bei RT einen hochviskosen schwarzen Rückstand, der erst bei 50°C im Hochvakuum ein trockenes Produkt liefert.

Chromatographisch (Toluol/ SiO_2) liess sich dieser Rückstand nicht weiter auftrennen bzw. in charakterisierbare Produkte überführen. Er wurde deshalb mit HCl in THF analog zu Gl. 4 hydrolysiert, wobei ein gelbbraunes Öl erhalten wurde, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf ein Gemisch verschiedener Verbindungen mit *t*-Butyl- sowie anderen Alkylprotonen, SH- und aromatischen Protonen hinwies. FD-massenspektroskopisch wurden $\text{}^t\text{bu}_2\text{-C}_6\text{H}_2(\text{SH})_2$, die daraus oxidativ entstehenden Disulfide sowie Ionen bei $m/e = 534$ beobachtet, die also die gleiche Masse wie **5b** aufweisen. In einzelne Bestandteile auftrennen liess sich dieses Öl jedoch nicht. Wir werten diese Beobachtungen als Hinweis darauf, dass bei der Reaktion nach Gl. 3 zwar überwiegend die regiospezifische Synthese zu **4b** abläuft, in untergeordnetem Masse jedoch gemäss Schema 1 auch **4a** bzw. **4c** gebildet werden.

Röntgenstrukturanalyse von **[4b · Toluol]**

Ein geeigneter Einkristall wurde durch langsames Einengen einer gesättigten

TABELLE 1

STRUKTURPARAMETER VON $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{}^i\text{bu}_4\text{-dtt})]\cdot\text{TOLUOL}$

| Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | <i>U</i> |
|-------|------------|------------|------------|----------|
| Fe | 1.00000 | 0.1639(1) | 0.25000 | |
| S(1) | 0.96753(9) | 0.3020(2) | 0.16840(8) | |
| S(2) | 0.87480(9) | 0.1767(2) | 0.27134(9) | |
| C(1) | 0.9751(4) | 0.0542(7) | 0.1864(4) | |
| O(1) | 0.9601(3) | -0.0174(5) | 0.1461(3) | |
| C(2) | 0.8642(4) | 0.3232(6) | 0.1601(3) | |
| C(3) | 0.8280(4) | 0.3894(6) | 0.1043(3) | |
| C(4) | 0.7477(4) | 0.4071(6) | 0.0941(3) | |
| C(5) | 0.7070(4) | 0.3615(6) | 0.1430(3) | |
| C(6) | 0.7427(4) | 0.2949(6) | 0.1998(3) | |
| C(7) | 0.8235(4) | 0.2699(6) | 0.2071(3) | |
| C(8) | 0.7057(4) | 0.4739(6) | 0.0312(3) | |
| C(9) | 0.6174(5) | 0.495(1) | 0.0337(5) | |
| C(10) | 0.7439(7) | 0.5958(8) | 0.0279(5) | |
| C(11) | 0.7143(7) | 0.4059(9) | -0.0331(4) | |
| C(12) | 0.6919(4) | 0.2558(6) | 0.2519(4) | |
| C(13) | 0.6886(4) | 0.1197(7) | 0.2573(4) | |
| C(14) | 0.7247(5) | 0.3133(8) | 0.3220(4) | |
| C(15) | 0.6055(4) | 0.2977(8) | 0.2311(4) | |
| C(16) | 1.0063(4) | 0.4350(6) | 0.2128(4) | |
| C(17) | 0.488(1) | 0.081(2) | 0.003(1) | 0.079(6) |
| C(18) | 0.5505(9) | 0.012(1) | 0.0427(8) | 0.052(5) |
| C(28) | 0.553(1) | 0.096(2) | 0.054(1) | 0.074(6) |
| C(19) | 0.557(1) | -0.112(2) | 0.027(1) | 0.105(8) |
| C(29) | 0.571(1) | -0.033(2) | 0.050(1) | 0.073(6) |
| C(20) | 0.500(1) | -0.165(2) | -0.027(1) | 0.099(8) |
| C(21) | 0.461(2) | 0.202(3) | 0.003(2) | 0.118(9) |

| Atom | <i>U</i> ₁₁ | <i>U</i> ₂₂ | <i>U</i> ₃₃ | <i>U</i> ₂₃ | <i>U</i> ₁₃ | <i>U</i> ₁₂ |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Fe | 0.0195(7) | 0.0316(8) | 0.0292(7) | 0.00000 | 0.0004(5) | 0.00000 |
| S(1) | 0.0241(9) | 0.038(1) | 0.0305(9) | 0.0042(8) | 0.0064(7) | -0.0016(8) |
| S(2) | 0.0215(8) | 0.046(1) | 0.0376(9) | 0.0177(8) | 0.0045(7) | 0.0037(8) |
| C(1) | 0.026(4) | 0.041(4) | 0.034(4) | 0.008(4) | -0.005(3) | 0.003(3) |
| O(1) | 0.058(4) | 0.047(3) | 0.047(3) | -0.013(3) | -0.010(3) | -0.001(3) |
| C(2) | 0.025(3) | 0.033(4) | 0.026(3) | -0.002(3) | 0.003(3) | -0.002(3) |
| C(3) | 0.034(4) | 0.028(4) | 0.026(3) | -0.003(3) | 0.000(3) | -0.003(3) |
| C(4) | 0.037(4) | 0.023(3) | 0.027(3) | 0.001(3) | -0.005(3) | 0.001(3) |
| C(5) | 0.031(4) | 0.026(4) | 0.029(3) | 0.000(3) | 0.000(3) | -0.001(3) |
| C(6) | 0.026(4) | 0.027(3) | 0.029(3) | 0.000(3) | 0.005(3) | -0.003(3) |
| C(7) | 0.024(3) | 0.028(4) | 0.024(3) | 0.001(3) | 0.000(3) | 0.001(3) |
| C(8) | 0.048(4) | 0.038(4) | 0.028(4) | 0.004(3) | -0.005(3) | 0.003(4) |
| C(9) | 0.044(5) | 0.13(1) | 0.077(7) | 0.057(7) | -0.003(5) | 0.030(6) |
| C(10) | 0.115(8) | 0.038(5) | 0.064(6) | 0.022(5) | -0.011(6) | -0.007(5) |
| C(11) | 0.124(9) | 0.075(7) | 0.028(4) | -0.013(4) | -0.016(5) | 0.039(6) |
| C(12) | 0.021(3) | 0.040(4) | 0.040(4) | 0.011(3) | 0.006(3) | 0.005(3) |
| C(13) | 0.035(4) | 0.036(4) | 0.077(6) | 0.019(4) | 0.012(4) | -0.007(4) |
| C(14) | 0.051(5) | 0.059(5) | 0.034(4) | -0.004(4) | 0.009(4) | 0.001(4) |
| C(15) | 0.024(4) | 0.080(6) | 0.061(5) | 0.024(5) | 0.014(4) | 0.014(4) |
| C(16) | 0.031(4) | 0.033(4) | 0.043(4) | 0.001(3) | 0.008(3) | -0.006(3) |

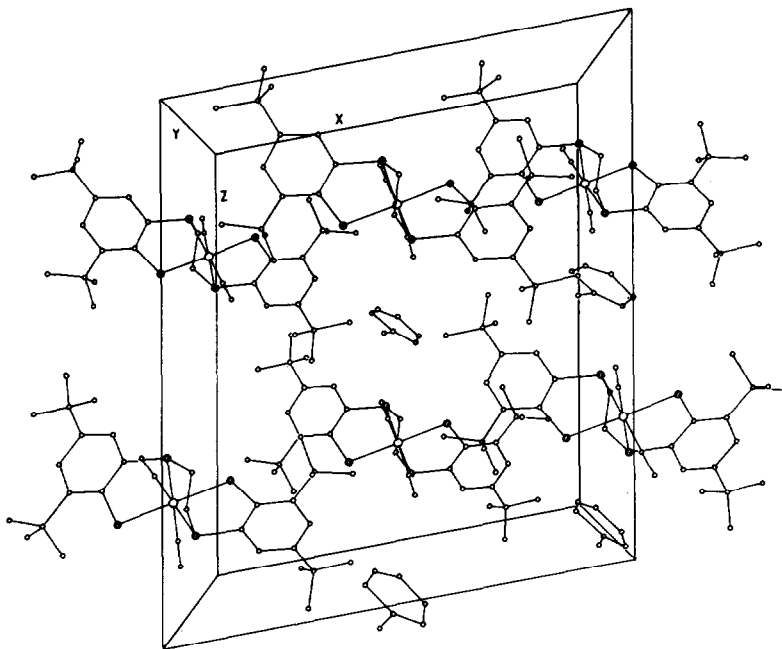


Fig. 1. Elementarzelle von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{'bu}_4\text{-dtttd})] \cdot \text{Toluol}$.

Lösung von **4b** in Toluol bei 20°C erhalten und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Zellkonstanten und Beugungsintensitäten wurden auf einem Syntex P3-Diffraktometer unter folgenden Bedingungen bestimmt: $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $2.1 \leq \omega < 29.3$, $2 \leq 2\theta \leq 46^\circ$. Die Lösung erfolgte mit der Patterson-Methode und dem Programmsystem SHELXTL [14]. $[\text{FeC}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{S}_4] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \triangleq \text{FeC}_{39}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{S}_4$, Molmasse 736.92, Raumgruppe $C2/c$, a 1722(1), b 1135(1), c 1976(2) pm, β $100.59(7)^\circ$, V 3795×10^6 pm³, $Z = 4$, d_{ber} 1.28 g/cm³, $\mu\text{-Mo-K}\alpha$ 13.1 cm⁻¹, T 238 K. 2622 gemessene unabhängige Reflexe, davon 2140 mit $I \geq 2\sigma$. $R_1 = 6.3\%$, $R_2 = 7.5\%$ [15].

Die Elementarzelle (Fig. 1) enthält vier Komplexmoleküle sowie vier Toluol-Solvatmoleküle; letztere sind fehlgeordnet. Bei der Verfeinerung der Struktur wurden die Raumgruppen $C2/c$ sowie Cc berücksichtigt, wobei die Fehlordnung der Toluolmoleküle auch in der Raumgruppe Cc nicht aufgehoben wurde. Die Endverfeinerung wurde daher in der Raumgruppe $C2/c$ durchgeführt; die Toluolmoleküle wurden dabei als "starre Gruppen" behandelt, während von den vier Komplexmolekülen jeweils zwei kristallographisch unabhängig waren.

Strukturparameter und wichtige Abstände sowie Winkel sind in Tab. 1 bzw. 2 aufgeführt, Fig. 2 gibt eine Ansicht des Moleküls wieder.

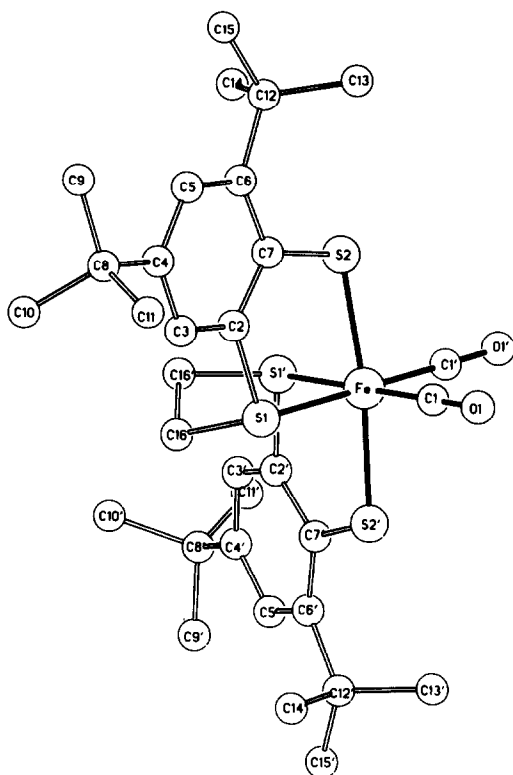
Strukturbeschreibung

Das Eisenzentrum ist pseudooktaedrisch von vier Schwefel- und zwei Kohlenstoffatomen koordiniert. Die beiden Thiolato-S-Atome des vierzähligen $\text{'bu}_4\text{-dtttd}$ -Liganden stehen in *trans*- und die beiden Thioether-S-Atome sowie die beiden Carbonylgruppen jeweils in *cis*-Stellung zueinander. Das Komplexmolekül besitzt

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE ATOMABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) IN $[\text{Fe}(\text{CO})_2^1\text{bu}_4\text{-dtttd}]$

| | | | |
|--------------|-----------|-------------------|----------|
| Fe–S(1) | 2.245(3) | S(2)–Fe–S(2') | 172.7(1) |
| Fe–S(2) | 2.276(3) | S(1)–Fe–C(1') | 179.4(2) |
| Fe–C(1) | 1.764(7) | C(1)–Fe–C(1') | 90.3(5) |
| S(2)–C(7) | 1.761(6) | C(1)–Fe–S(2') | 91.6(2) |
| C(2)–C(7) | 1.399(9) | S(2')–Fe–S(1) | 86.6(1) |
| C(2)–S(1) | 1.773(7) | S(1')–Fe–S(1) | 91.4(1) |
| C(1)–O(1) | 1.134(9) | C(1)–Fe–S(1) | 89.2(2) |
| C(16)–S(1) | 1.811(7) | C(1')–Fe–S(2') | 93.6(2) |
| C(16)–C(16') | 1.524(14) | S(2)–Fe–S(1) | 88.2(1) |
| C(2)–C(3) | 1.382(9) | Fe–C(1)–O(1) | 178.8(6) |
| C(3)–C(4) | 1.375(9) | Fe–S(2)–C(7) | 105.7(2) |
| C(4)–C(5) | 1.393(10) | S(2)–C(7)–C(2) | 119.5(5) |
| C(5)–C(6) | 1.399(8) | C(7)–C(2)–S(1) | 119.7(4) |
| C(6)–C(7) | 1.401(9) | C(2)–S(1)–Fe | 106.0(2) |
| C(6)–C(12) | 1.534(10) | Fe–S(1)–C(16) | 102.3(2) |
| C(4)–C(8) | 1.520(9) | S(1)–C(16)–C(16') | 111.2(4) |
| C(8)–C(9) | 1.549(12) | | |
| C(8)–C(10) | 1.538(12) | | |
| C(8)–C(11) | 1.516(12) | | |
| C(12)–C(13) | 1.551(10) | | |
| C(12)–C(14) | 1.541(10) | | |
| C(12)–C(15) | 1.543(10) | | |

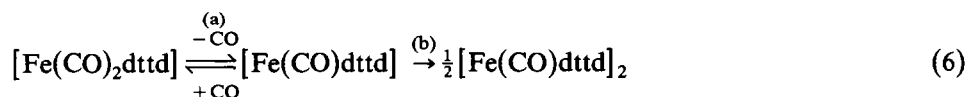
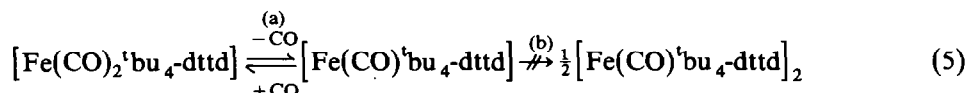
Fig. 2. Ansicht von $[\text{Fe}(\text{CO})_2^1\text{bu}_4\text{-dtttd}]$ (ohne H-Atome).

C_2 -Symmetrie, die zweizählige Drehachse liegt auf der Winkelhalbierenden zwischen den beiden CO-Gruppen und schneidet die C-C-Verbindungsachse der C_2H_4 -Brücke.

Die Fe-S(Thiolat)- und Fe-S(Thioether)-Abstände mit 2.276 bzw. 2.245 Å unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Sie sind zwar kürzer als die entsprechenden Abstände in dem verwandten $[Fe(CO)_2ttd]$, ($ttd^{2-} = 1,4,7,10$ -Tetrathiadecan(2-)), wo sie 2.316 bzw. 2.305 Å betragen [4], liegen aber in dem Bereich von etwa 2.24 bis 2.31 Å, in dem üblicherweise die Fe-S-Abstände solcher Thioetherthiolat-Komplexe beobachtet werden [16]. Gleiches gilt für die Bindungswinkel des FeS_4C_2 -Gerüsts, die nur geringfügig von 90° bzw. 180° abweichen.

Elektronische Einflüsse der t-Butylgruppen auf Bindungslängen bzw. -winkel sind nicht nachweisbar. Solche Einflüsse lassen sich auch nicht an den $\nu(CO)$ -Frequenzen von $[Fe(CO)_2^tbu_4-dttd]$ erkennen, die praktisch die gleichen Werte wie $[Fe(CO)_2dttd]$ besitzen ($2040/1995\text{ cm}^{-1}$ bzw. $2040/2000\text{ cm}^{-1}$). Die ausserordentlich verschiedene thermische Stabilität von $[Fe(CO)_2^tbu_4-dttd]$ bzw. dem Grundkörper $[Fe(CO)_2dttd]$ dürfte demzufolge auf sterische Effekte zurückzuführen sein.

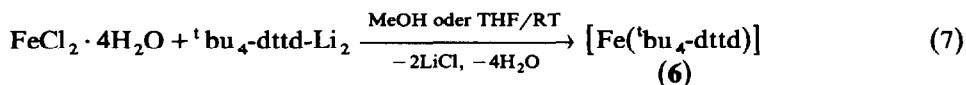
Wie sich bereits aus Fig. 2 erkennen lässt, ragen die orthoständigen t-Butylgruppen über die S(2)-Fe-S(2')-Front hinaus; bei Berücksichtigung auch der t-Butylwasserstoffatome ist dieser Effekt natürlich entsprechend grösser. Nach einer Abspaltung von CO werden die gebildeten freien Koordinationsstellen dadurch so abgeschirmt, dass kleine Moleküle zwar wieder angelagert werden können, der Angriff gleichgrosser $[Fe(CO)_n^tbu_4-dttd]$ -Einheiten ($n = 1$ oder 0) über die freien Elektronenpaare der Thiolat-S-Atome aber verhindert wird. Die unterschiedliche thermische Stabilität wäre dann durch die Reaktionen nach Gl. 5 bzw. 6 zu erklären:



Bei dem t-Butylderivat ist die Rückreaktion nach Gl. 5a, bei dem Grundkörper jedoch die Reaktion nach Gl. 6b bevorzugt. Offenbleiben muss dabei gegenwärtig die Frage, ob die fünffach koordinierten Zwischenstufen eine pseudo-oktaedrische oder eventuell eine quadratisch pyramidale Struktur mit den vier S-Atomen des Liganden in einer Ebene aufweisen [17].

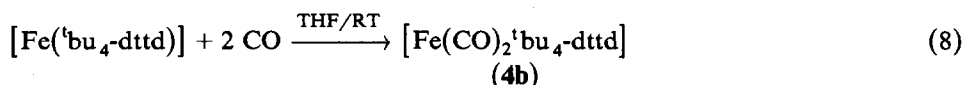
Reaktionen des $[Fe(^tbu_4-dttd)]$ -Fragments

Die Verfügbarkeit des freien $^tbu_4-dttd-H_2$ erlaubte die Synthese des $[Fe(^tbu_4-dttd)]$ -Fragments sowie die Untersuchung seiner Reaktivität gegenüber CO, PMe_3 und PPh_3 . Bei der Umsetzung nach Gl. 7 erhält man eine tiefrote,

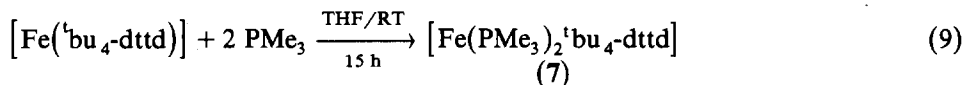


sehr oxidationsempfindliche Lösung. Sie enthält $[Fe(^tbu_4-dttd)]$, das in Lösung

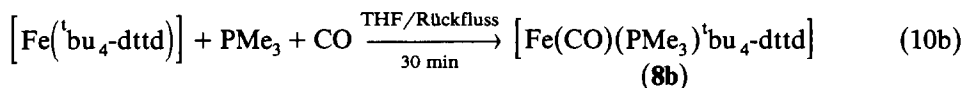
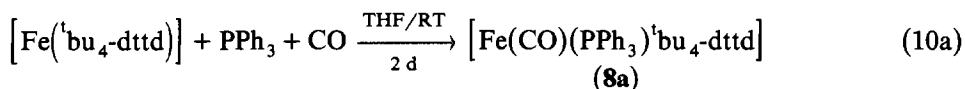
wahrscheinlich noch Solvensmoleküle koordiniert. Es lässt sich in fester Form isolieren und elementaranalytisch, IR- sowie massenspektroskopisch als $[\text{Fe}(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttdd})]$ (**6**) charakterisieren. Die Verbindung ist paramagnetisch und weist ein $\mu_{\text{eff}} = 3.4$ BM (295 K, Gouy-Waage) auf. Beim Einleiten von CO in die nach Gl. 7 erhaltene tiefrote Lösung bildet sich nach Gl. 8 $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttdd}]$, das isoliert und als identisch mit der nach Gl. 3 synthetisierten Verbindung charakterisiert wurde.



Mit PMe_3 erhält man nach Gl. 9 den Bis- PMe_3 -Komplex **7**,



nach Gl. 10a bzw. 10b bilden sich die Phosphin-CO-Komplexe:



Werden die Umsetzungen nach Gl. 10 bei RT durchgeführt, lässt sich IR-spektroskopisch auch die Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{}^t\text{bu}_2\text{-dttdd})]$ beobachten; anschließendes Erhitzen wandelt es jedoch in die entsprechenden Phosphin-CO-Komplexe um. In Tabelle 3 sind ausgewählte spektroskopische Daten der synthetisierten Verbindungen zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Fe-Zentren in $[\text{Fe}(\text{dttdd})]$ -bzw. $[\text{Fe}(\text{}^t\text{bu}_4\text{-dttdd})]$ -Fragmenten eine vergleichbare Reaktivität aufweisen, die t-Butylgruppen in den letzteren jedoch eine wesentlich bessere Löslichkeit der entsprechenden Komplexe bewirken und darüber hinaus die Fe-Zentren auch sterisch abschirmen.

Experimenteller Teil

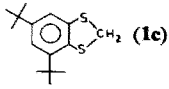
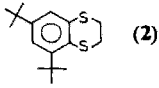
Alle Reaktionen wurden unter N_2 in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt und, soweit möglich, IR-spektroskopisch verfolgt. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Zeiss Infrarotspektrophotometer IMR 16, JEOL JNM-PX-60 und JNM-GX 270 FT-NMR-Spektrometer, Varian MAT 212 Massenspektrometer.

Die Ausgangsverbindungen 3,5-Di(t-butyl)anthranilsäure (**1a**) [11] und PMe_3 [18] wurden nach loc. cit. dargestellt. Isopentylnitrit, NBu_4OH als 25% MeOH-Lösung sowie BuLi als 1.6 molare Lösung in Hexan wurden von der Fa. Merck, Darmstadt bezogen.

3,5-Di(t-butyl)benzoldithiol (**1e**)

Eine Lösung von 50 g (0.2 mol) 3,5-Di(t-butyl)anthranilsäure (**1a**) in 250 ml THF wird innerhalb von 2.5 h zu einer siedenden Mischung von 550 ml 1,2-Dichlorethan, 100 ml (1.65 mol) CS_2 , 43 ml (0.39 mol) iso-Amylalkohol und 33 ml (0.25 mol)

TABELLE 3
AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN

| Verbindung | IR ^a (cm ⁻¹) | MS (<i>m/e</i>), <i>M</i> ⁺ | ¹ H-NMR (ppm) rel. TMS |
|--|--|---|---|
|  (1e) | | 266 (EI) | 7.1 [C ₆ H ₂ (2)m] ^b 4.5 [CH ₂ (2)s] 1.5 [C ₄ H ₉ (9)s] 1.4 [C ₄ H ₉ (9)s] |
| ^t bu ₂ -C ₆ H ₂ (SH) ₂ (1e) | 2540 ν(SH) | 254 (EI) | 7.2 [C ₆ H ₂ (2)m] ^b 4.1 [SH(1)s] 3.5 [SH(1)s] 1.5 [C ₄ H ₉ (9)s] 1.2 [C ₄ H ₉ (9)s] |
|  (2) | | 280 (EI) | 7.2 [C ₆ H ₂ (2)s] ^b 3.5–2.9 [C ₂ H ₄ (4)m] 1.6 [C ₄ H ₉ (9)s] 1.4 [C ₄ H ₉ (9)s] |
| ^t bu ₄ -dtttd-H ₂ (5b) | 2480 ν(SH) | 534 (FD,EI) | 7.3–7.2 [C ₆ H ₂ (4)m] ^b 5.8 [SH(2)s] 2.9 [C ₂ H ₄ (4)s] 1.4 [C ₄ H ₉ (18)s] 1.1 [C ₄ H ₉ (19)s] |
| [Fe(CO) ₂ (^t bu ₄ -dtttd)] (4b) | 2040 ν(CO) 1995 | 644 (FD) | 7.2 [C ₆ H ₂ (4)m] ^c 3.4–2.5 [C ₂ H ₄ (4)m] 1.7 [C ₄ H ₉ (18)s] 1.5 [C ₄ H ₉ (18)s] |
| [Fe(^t bu ₄ -dtttd)] (6) | | 588 (FD) | – |
| [Fe(PMe ₃) ₂ (^t bu ₄ -dtttd)] (7) | 955 ν(PC) 940 | 740 (FD) | 7.5–7.2 [C ₆ H ₂ (4)m] ^c 2.9–1.8 [C ₂ H ₄ (4)m] 1.6 [C ₄ H ₉ (18)s] 1.3 [C ₄ H ₉ + PMe ₃ (36)überlagert] |
| [Fe(CO)(PPh ₃)(^t bu ₄ -dtttd)] (8a) | 1945 ν(CO) | 878 (FD) | 7.8–6.7 [C ₆ H ₅ , C ₆ H ₂ (19)m] ^c 3.0–2.3 [C ₂ H ₄ (4)m] 1.6–1.1 [C ₄ H ₉ (36)m] |
| [Fe(CO)(PMe ₃)(^t bu ₄ -dtttd)] (8b) | 1945 ν(CO) | 692 (FD) | 7.4–7.3 [C ₆ H ₂ (4)m] ^c 3.3–2.1 [C ₂ H ₄ (4)m] 1.7–1.2 [C ₄ H ₉ + PMe ₃ (45)m] |

^a Bei allen Verbindungen ausserdem bei 2950–2850 sehr intensive breite ν(CH)-Banden sowie bei 1390/1360 δ[C(CH₃)₃]; alle Spektren in KBr (Ausnahme 1e in CCl₄). ^b In CCl₄. ^c In CD₂Cl₂.

Isopentylnitrit getropft und danach eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt; anschliessend werden alle flüchtigen Bestandteile bei 40°C im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der zähflüssige braungelbe Rückstand wird in 250 ml Ether gelöst und unter Lichtausschluss bei –30°C mit 34 ml einer 54%igen HBF₄/Ether-Lösung versetzt. Das ausgefallene blaugelbe Salz **1b** wird unter Lichtausschluss abfiltriert, mit 4 × 100 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 59 g (84% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 51.18; H, 6.06; S, 18.18. C₁₅H₂₁BF₄S₂ (352.25) ber.: C, 51.15; H, 6.01; S, 18.20%. Molmasse: 352 (EI-massenspektroskopisch).

Eine Lösung von 51.1 g (0.14 mol) des Salzes **1b** in 350 ml THF wird bei –78°C mit 5.5 g (0.14 mol) NaBH₄ versetzt und unter Rühren auf RT erwärmt, wobei

Gasentwicklung auftritt und ein farbloser Feststoff ausfällt. Man lässt das Gemisch noch einen halben Tag bei RT stehen, zieht sodann die flüchtigen Bestandteile bei 40°C ab, gibt 200 ml Eiswasser zu, säuert mit 10 ml konz. HCl an und schüttelt 3 × mit 150 ml Hexan aus. Die vereinigten Hexanphasen werden mit 50 ml H₂O gewaschen, auf die Hälfte eingengt und über SiO₂ (mesh 60) filtriert. Nach dem Abziehen des Hexans bleibt das Dithioetal **1c** als blassgelbes Öl zurück, das innerhalb einer Stunde zu einem weissen Feststoff kristallisiert; dieser wird noch 6 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 37.8 g (98% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 67.61; H, 8.37. C₁₅H₂₂S₂ (266.46) ber.: C, 67.61; H, 8.32%. Molmasse 266 (EI-massenspektroskopisch).

Zu einer stark gerührten Suspension von 33.9 g (0.13 mol) des sehr fein gepulverten Dithioetals **1c** in 1.5 l siedendem NH₃ gibt man innerhalb von 1 h 10.8 g (0.47 mol) Na in kleinen Stückchen. Nach dem Abdampfen des NH₃ wird der elfenbeinfarbene Rückstand in 300 ml Eiswasser aufgenommen und mit konz. HCl bis etwa pH 2 angesäuert, wobei sich das Produkt in Form gelbbrauner Öltröpfchen abscheidet. Die Emulsion wird 3 × mit 100 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherphasen werden mit 50 ml H₂O gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und über SiO₂ (mesh 60) filtriert. Beim Abziehen des Ethers bleiben 31.9 g (98% d. Th.) von **1c** als blassgelbes Öl zurück. Elementaranalyse: Gef.: C, 66.18; H, 8.69. C₁₄H₂₂S₂ (254.44) ber.: C, 66.14; H, 8.66%. Molmasse 254 (EI-massenspektroskopisch).

Direkte Alkylierung von 1c mit 1,2-C₂H₄Br₂

Eine Lösung von 0.41 g (1.6 mmol) ¹bu₂-C₆H₂(SH)₂ in 25 ml THF wird mit 1.96 ml einer 25%igen Lösung von NBu₄OH in MeOH (≅ 1.6 mmol) versetzt, zum Sieden erhitzt und anschliessend mit 0.068 ml (0.8 mmol) 1,2-C₂H₄Br₂ in 10 ml THF versetzt. Man lässt erkalten und zieht die flüchtigen Bestandteile ab. **5** lässt sich ¹H-NMR-spektroskopisch (60 MHz, CCl₄) nicht nachweisen, zur Isolierung des 6-Ringsystems **2** wird der Rückstand mit 40 ml Hexan 1 h gerührt und filtriert. Das Hexan wird abgezogen, der Rückstand erst mit 15 ml MeOH und dann mit einer Lösung von 0.18 g (3.2 mmol) KOH in 15 ml MeOH versetzt. Nach 4 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile abkondensiert, der Rückstand wird mit 80 ml Hexan extrahiert und die Hexanphase eingengt. **2** scheidet sich dabei in Form kleiner elfenbeinfarbener Kristallbüschel ab. Ausbeute (nicht optimiert): 50 mg (22% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 68.55; H, 8.61; S, 22.95. C₁₆H₂₄S₂ (280.49) ber.: C, 68.52; H, 8.62; S, 22.86%. Molmasse: 280 (EI-massenspektroskopisch).

[Fe(CO)₂(¹bu₄-dtd)] (4b)

(a) Templatalkylierung von [Fe(CO)₂(¹bu₂-bdt)₂]²⁻

17.56 g (69 mmol) ¹bu₂-C₆H₂(SH)₂ in 150 ml THF werden bei -78°C mit 86.25 ml (138 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von BuLi in Hexan versetzt, auf RT erwärmt, erneut auf -78°C gekühlt und dann in eine Lösung/Suspension von 6.83 g (34.5 mmol) FeCl₂ · 4H₂O in 200 ml THF gegossen, die mit einem Eisbad gekühlt wird. Nach 1 h Einleiten von CO werden unter weiterem CO-Einleiten innerhalb von 100 min 2.97 ml (34.5 mmol) 1,2-C₂H₄Br₂ in 150 ml THF zugetropft. Es wird 12 h bei 0°C unter CO gerührt, anschliessend werden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Der Rückstand wird in 200 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und über

Filterflocken filtriert, das Filtrat bei RT auf die Hälfte eingengt und auf -78°C gekühlt. Die ausgefallenen dunkelroten Kristalle werden bei -78°C abgetrennt, mit wenig CH_2Cl_2 (-78°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 9.8 g (44% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 59.64; H, 6.88; S, 19.89. $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{FeO}_2\text{S}_4$ (644.76) ber.: C, 59.60, H, 6.87; S, 19.89%. Molmasse 644 (FD-massenspektroskopisch).

Abziehen der Mutterlauge zur Trockne, Aufnehmen des schwarzen Rückstands in 40 ml Toluol bei 60°C , Filtrieren und Kühlen auf -78°C liefern weitere 3.32 g des Toluol-Solvats **4b**·Toluol (13%). Elementaranalyse: Gef.: C, 63.52; H, 7.13. $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{FeO}_2\text{S}_4$ (736.92) ber.: C, 63.56; H, 7.11%.

(b) Aus FeCl_2 und ${}^t\text{bu}_4\text{-dtttd-H}_2$

Eine Lösung von 0.35 g (0.65 mmol) ${}^t\text{bu}_4\text{-dtttd-H}_2$ in 30 ml THF wird bei -78°C mit 0.84 ml (1.31 mmol) BuLi-Lösung versetzt und auf RT erwärmt. Man gibt eine Suspension von 0.13 g (0.65 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml THF hinzu und leitet 3 h CO ein. Nach weiteren 15 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und wie oben beschriebenen weiterverarbeitet. Ausbeute 0.15 g (35% d. Th.). Die Aufarbeitung des Filtrats liefert weitere 0.15 g des Produkts.

${}^t\text{bu}_4\text{-dtttd-H}_2$ (**5b**)

Eine Lösung von 9.8 g (15.2 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2 {}^t\text{bu}_4\text{-dtttd}]$ in 200 ml THF wird mit 8.5 ml konz. HCl versetzt und so lange zum Sieden erhitzt, bis sich die rote Farbe nach blassgelb aufgehellt hat (ca. 2.5 h). Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert, der Rückstand wird in 50 ml CCl_4 aufgenommen, über ca. 10 g $\text{SiO}_2/60$ filtriert und das SiO_2 mit 150 ml CCl_4 nachgewaschen. Abkondensieren des Lösungsmittels und Umkristallisation des weissgrauen Rückstands aus THF/MeOH (2/1, $+40^{\circ}\text{C}/-30^{\circ}\text{C}$) ergibt 6.8 g (83% d. Th.) ${}^t\text{bu}_4\text{-dtttd-H}_2$. Elementaranalyse: Gef.: C, 67.37; H, 8.65. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{S}_4$ (534.93) ber.: C, 67.36; H, 8.66%. Molmasse 534 (EI- und FD-massenspektroskopisch).

$[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2 {}^t\text{bu}_4\text{-dtttd}]$ (**7**)

Eine Lösung von 0.55 g (1.03 mmol) ${}^t\text{bu}_4\text{-dtttd-H}_2$ in 15 ml THF wird bei -78°C mit 1.28 ml (2.06 mmol) BuLi-Lösung versetzt, auf RT erwärmt und mit einer Suspension von 0.21 g (1.03 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml THF vereinigt. Man tropft 0.3 ml (3 mmol) PMe_3 in 5 ml THF zu, rührt 15 h, zieht die flüchtigen Bestandteile ab und nimmt den Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 auf. Nach der Filtration über Filterflocken wird das Filtrat eingengt und mit MeOH überschichtet. Bei -30°C fallen dunkelrote Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 0.27 g (35% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 58.34; H, 8.40. $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{FeP}_2\text{S}_4$ (740.7) ber.: C, 58.38; H, 8.44%. Molmasse 740 (FD-massenspektroskopisch).

$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3) {}^t\text{bu}_4\text{-dtttd}]$ (**8a**)

0.5 g (0.93 mmol) ${}^t\text{bu}_4\text{-dtttd-H}_2$ in 10 ml THF werden bei -78°C mit 1.16 ml (1.86 mmol) BuLi-Lösung versetzt, auf RT erwärmt und tropfenweise zu einer Lösung von 0.18 g (0.93 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 0.49 g (1.86 mmol) PPh_3 in 50 ml THF gegeben. Man rührt 2 d bei RT, leitet 2 min CO ein, zieht die flüchtigen

Bestandteile ab, nimmt den Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert über Filterflocken und zieht erneut zur Trockne ab. Der Feststoff wird $3 \times$ mit 15 ml Hexan digeriert, zentrifugiert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umkristallisiert. Ausbeute 0.33 g (41% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 67.03; H, 6.81. $\text{C}_{49}\text{H}_{59}\text{FeOPS}_4$ (878.6) ber.: C, 66.98; H, 6.77%. Molmasse 878 (FD-massenspektroskopisch).

[Fe(CO)(PMe₃)^tbu₄-dtttd] (8b)

Eine Lösung von 0.59 g (1.1 mmol) ^tbu₄-dtttd-H₂ in 15 ml THF wird bei -78°C mit 1.36 ml (2.2 mmol) BuLi-Lösung versetzt, auf RT erwärmt, mit einer Suspension von 0.22 g (1.1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml THF vereinigt und mit 0.1 ml (1.1 mmol) PMe_3 versetzt. Man leitet 30 min CO ein, erhitzt eine halbe Stunde zum Sieden, zieht die flüchtigen Bestandteile ab, nimmt den Rückstand in 30 ml CH_2Cl_2 auf und filtriert über Filterflocken. Das CH_2Cl_2 wird abgezogen und der Rückstand mit 3×10 ml Hexan extrahiert. Die Hexanlösungen werden filtriert, beim Kühlen auf -78°C fällt mikrokristallines $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)^t\text{bu}_4\text{-dtttd}]$ aus. Ausbeute 0.2 g (26% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 58.94; H, 7.70. $\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{FeOPS}_4$ (692.84) ber.: C, 58.94; H, 7.71%. Molmasse 692 (EI- und FD-massenspektroskopisch).

[Fe^tbu₄-dtttd] (6)

220 mg (0.4 mmol) ^tbu₄-dtttd-H₂ in 10 ml THF werden bei -78°C mit 0.53 ml (0.8 mmol) BuLi-Lösung versetzt, auf RT erwärmt und zur Trockne abgezogen. Der farblose Rückstand wird in 10 ml MeOH gelöst und zu einer filtrierten Lösung von 83 mg (0.4 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml MeOH gegeben. Beim Einengen der schwarzroten Lösung auf ein Drittel fällt ein rostfarbener pulveriger Feststoff aus, der nach 15 h Rühren mikrokristallin wird. Er wird abfiltriert, mit 4×5 ml MeOH gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet. Dabei verändert sich seine Farbe von rotbraun nach dunkeloliv. Ausbeute 210 mg (85% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 61.19; H, 7.51; S, 21.76. $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{FeS}_4$ (588.76) ber.: C, 61.20; H, 7.53; S, 21.78%. Molmasse 588 (FD-massenspektroskopisch).

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung in grosszügiger Weise unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

Literatur

- 1 XXV. Mitteilung: D. Sellmann und P. Frank, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1115.
- 2 Vergl. dazu: Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology, A. Müller and B. Krebs (Hrsg.), *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. 5, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1984.
- 3 Vergl. dazu: D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, H.P. Beck und W. Milius, *Z. Naturforsch.*, im Druck, sowie die dort zit. Literatur.
- 4 D. Sellmann, H.E. Jonk, H.-R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 171.
- 5 S. Hünig und E. Fleckenstein, *Liebigs Ann. Chem.*, 738 (1970) 192.
- 6 I. Degani und R. Fochi, *Synthesis*, 7 (1976) 471.

- 7 (a) R. Adams, W. Reifschneider und A. Ferretti, *Org. Synth. Coll.*, 5 (1973) 107; (b) A. Ferretti, *Org. Synth. Coll.*, 5 (1973) 419.
- 8 Vergl. dazu: Ref. 9b und dort zit. Lit.
- 9 (a) J. Pikl, Polychlorbenzenedithiols, U. S. Patent 2, 842, 578 Jul. 8 (1958); (b) M.J. Baker-Hawkes, E. Billing und H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4870.
- 10 Kürzlich wurden ohne die Angabe von Synthesevorschriften t-butyl-substituierte 1,2,3-Benzothiadiazole erwähnt, aus denen möglicherweise solche Verbindungen zugänglich sind: B.L. Chenard, R.L. Harlow, A.L. Johnson and S.A. Vladuchick, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3871.
- 11 A.J. de Koning, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 95 (1976) 160.
- 12 (a) Vergl. dazu: H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1983; (b) D. Sellmann und E. Böhlen, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1026.
- 13 Die in Ref. 4 berichteten Ausbeuten von 38% für $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttd})]$ waren nicht optimiert.
- 14 SHELXTL, Programmsystem von Prof. Dr. G.M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1983.
- 15 Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52171 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 16 Vergl. dazu: D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger und K.H. Claus, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 961; D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 321 sowie dort zit. Lit.
- 17 Wie wir bei der Reaktion $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^- + \text{PMe}_3 \rightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$ beobachteten, können solche Ligandenumlagerungen bei der Bildung von sechs- aus fünffach koordinierten Komplexen selbst bei den kinetisch relativ stabilen Ru-Komplexen praktisch momentan erfolgen. D. Sellmann und G. Binker, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 18 W. Wolfsberger und H. Schmidbauer, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 4 (1974) 149.