

## Übergangsmetall–Heteroallen-Komplexe

### XVIII \*. Zweikernige Thioacyl-Komplexe des Eisens

**Wolfram Ziegler, Henning Umland und Ulrich Behrens\***

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

(Eingegangen den 28. September 1987)

#### Abstract

The structure of the  $\text{PPh}_4^+$  salt of the anionic, dinuclear thioacyl complex  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_6]^-$  (**3**) was determined by X-ray crystallography. Complex **3** reacts with  $\text{NO}^+$  to give a neutral dinuclear compound  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_5\text{NO}]$  (**4**). The phosphane  $\text{PPh}_3$  reacts with complex **4** to give the substitution product  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_4(\text{NO})\text{PPh}_3]$  (**5**), the structure of which was determined by a X-ray diffraction study. Reaction of complex **4** with the diphosphane  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  yields the bridged compound  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$  (**6**).

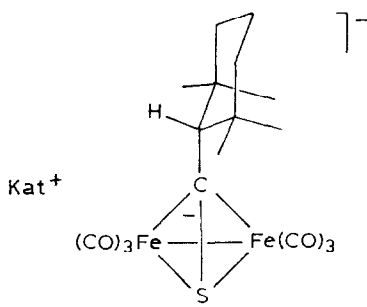
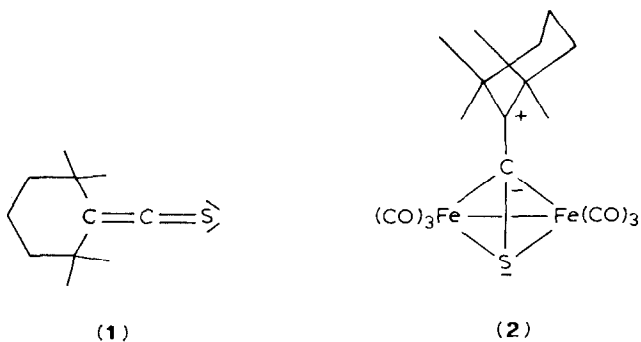
#### Zusammenfassung

Die Struktur vom  $\text{PPh}_4^+$ -Salz des anionischen, zweikernigen Thioacyl-Komplexes  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_6]^-$  (**3**) wurde röntgenographisch bestimmt. Komplex **3** reagiert mit  $\text{NO}^+$  zu einer neutralen, zweikernigen Verbindung  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_5\text{NO}]$  (**4**). Das Phosphan  $\text{PPh}_3$  reagiert mit Komplex **4** zu einem Substitutionsprodukt  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_4(\text{NO})\text{PPh}_3]$  (**5**), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde. Die Reaktion des Komplexes **4** mit dem Diphosphan  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  ergibt die verbrückte Verbindung  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$  (**6**).

#### Einleitung

Vor einiger Zeit beschrieben wir den Thioketen-Eisen-Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_6]$  (**2**), der in quantitativer Ausbeute aus dem stabilen Thioketen **1** und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  entsteht [2,3]. Mit Hydridionen  $\text{H}^-$  (aus  $\text{NaBH}_4$ ) reagiert der Cluster **2**

\* XVII. Mitteilung siehe Ref. 1.



(3a : Kat = PPh<sub>4</sub> ;

3b : Kat = NEt<sub>4</sub> )

zum anionischen  $\mu$ - $\eta^2$ -Thioacyl-Komplex **3**, der sich in Form des luftstabilen Tetraphenylphosphonium- bzw. Tetraethylammoniumsalzes isolieren lässt [3].

In der vorliegenden Arbeit werden die röntgenographische Strukturbestimmung des PPh<sub>4</sub>-Salzes des Komplexes **3** und die Reaktionen von Komplex **3** mit NO<sup>+</sup> und Folgeumsetzungen mit Phosphanen beschrieben.

### Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

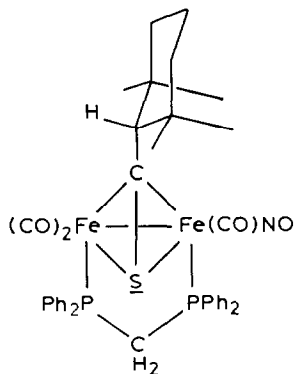
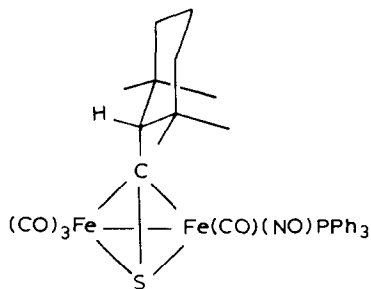
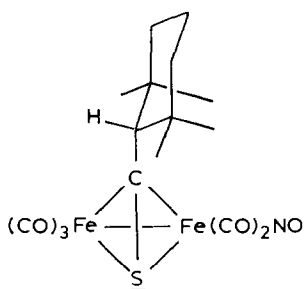
PPh<sub>4</sub> [Fe<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>S)(CO)<sub>6</sub>] (**3a**) reagiert mit NO<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> in Methylenchlorid zu dem neutralen Nitrosylkomplex **4**. Im Gegensatz zum H<sup>+</sup>-Ion, das den Komplex **3** an C(1) unter Bildung eines Thioaldehyd-Komplexes angreift [4], substituiert das NO<sup>+</sup> eine isoelektronische CO-Gruppe. Der Nitrosylcluster **4** fällt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in 20%iger Ausbeute als hexanhaltiges Öl an. In besserer Ausbeute (34%) entsteht Komplex **4** bei der Umsetzung des Tetraethylammonium-Salzes **3b** mit NO<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Hierbei kann der Nitrosylkomplex **4** als schwarzer Feststoff isoliert werden.

Triphenylphosphan reagiert mit **4** unter Substitution einer CO-Gruppe zum Thioacyl-Komplex [Fe<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>S)(CO)<sub>4</sub>(NO)PPh<sub>3</sub>] (**5**), der in guter Ausbeute in Form von schwarzen Kristallen erhalten wird. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt,

dass NO- und  $\text{PPh}_3$ -Ligand am selben Eisenatom koordiniert sind und eine halbverbrückende CO-Gruppe auftritt [ $\nu(\text{CO})$   $1875\text{ cm}^{-1}$ ; KBr]. Das ditertiäre Phosphan Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) reagiert mit Verbindung **4** unter Substitution von zwei CO-Gruppen zum verbrückten Komplex **6**, der in Form von dunkelrotbraunen Kristallen erhalten wird.

Die spektroskopischen Daten (IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR) der Komplexe **3** bis **6** sind im Experimentellen Teil aufgeführt. Im anionischen Thioacyl-Komplex **3** sind die Banden der CO-Streckschwingungen gegenüber dem neutralen Thioketen-Komplex **2** wegen der durch die negative Ladung im Cluster erhöhten Elektronendichte am Eisen deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (ca.  $50\text{ cm}^{-1}$ ). Die Substitution von CO durch  $\text{NO}^+$  bei Komplex **4** verschiebt die  $\nu(\text{CO})$ -Banden um etwa  $80\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Werten. Der Ersatz von CO-Gruppen durch Phosphor- atome bei den Komplexen **5** und **6** führt dann wieder zu einem Absinken der Wellenzahlen für die CO-Streckschwingungen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Thioacyl-Komplexe **3** bis **6** sind nicht sehr aussagekräftig. Für das symmetrisch gebaute Anion **3** findet man zwei Resonanzen



für die Methylgruppen des Thioketenliganden; die unsymmetrischen Neutralkomplexe **4**, **5** und **6** weisen vier Methylsignale auf. Das H-Atom an C(2) erscheint um 3 ppm und ist durch Kopplung mit den Phosphoratomen bei **5** und **6** zum Dublett bzw. Quartett aufgespalten.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für C(2) bei 65 ppm. Die Resonanzen für C(1) verschieben sich von **3a** (108.8 ppm) über **4** (136.7 ppm) nach **5** (144.6 ppm) hin zu tieferem Feld. Für den anionischen Komplex **3** beobachtet man nur ein Signal für die sechs CO-Gruppen (217.1 ppm). Der NO-Komplex **4** weist für die  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe ein Signal bei 209.6 ppm und für die  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ -Gruppierung zwei Signale bei 215.5 und 208.4 ppm auf. Beim  $\text{PPh}_3$ -Komplex **5** erscheint die Resonanz der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe als breites Signal bei 208.4 ppm und das Signal für die  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3$ -Gruppierung als Dublett bei 227.8 ppm.

### Röntgenographische Untersuchungen \*

#### (a) $\text{PPh}_4^+ [\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_6]^-$ (**3a**)

Geeignete Einkristalle des Salzes **3a** wurden durch Abkühlen einer Lösung der Substanz in einem Methanol/Wasser-Gemisch (1/1) auf  $0^\circ\text{C}$  erhalten.

*Kristalldaten.*  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}$ ; Kristallgrösse  $0.9 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ; triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  1048.1(2),  $b$  1280.5(3),  $c$  1499.6(3) pm,  $\alpha$  87.88(2),  $\beta$  87.49(1),  $\gamma$  76.18(2) $^\circ$ ,  $V$   $1952(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d(\text{ber.})$   $1.37 \text{ g cm}^{-3}$ , lin. Absorptionskoeff.  $\mu$   $8.2 \text{ cm}^{-1}$ .

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 5016 unabhängige, signifikante Reflexe [ $F > 4\sigma(F)$ ]; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan im Bereich  $5^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ] gemessen. Wegen der Grösse des Kristalls wurde eine numerische Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Lösung der Struktur erfolgte über eine Patterson-Synthese, die die Lagen der beiden Eisenatome und des Schwefelatoms lieferte. Die Phosphor-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatomlagen konnten ebenso wie die Lage des Atoms H(1) den nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden. Alle Atome bis auf Wasserstoff wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome H(2) bis H(39) wurden berechnet (C-H-Abstand 108 pm; gemeinsamer, isotroper Temperaturfaktor jeweils für aromatische und aliphatische H-Atome). Die Position des Wasserstoffatoms H(1) wurde verfeinert (isotroper Temperaturfaktor). Es ergab sich ein abschliessender  $R$ -Wert von  $R = 0.033$  ( $R_w = 0.035$ ; Gewichtung  $w = (\sigma_F^2 + 0.0003 \cdot F^2)^{-1}$ ; Programmsystem SHELX [5]). Die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 1 und 2; Figur 1 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung [6] des Salzes mit Angabe der Atomnumerierung.

Das Anion des Salzes **3a** ist der erste negativ geladene Thioacyl-Komplex. Die Strukturbestimmung bestätigt, dass der Angriff des Hydridions am C(2)-Atom des Thioketen-Komplexes **2** stattgefunden hat. Dadurch bleibt die tetraedrische, clusterartige Anordnung der Atome Fe(1), Fe(2), S und C(1) erhalten. Im Gegensatz

\* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-52679 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Atomkoordinaten von **3a**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Fe(1)	0.45738(4)	0.18649(3)	0.35840(2)
Fe(2)	0.33923(4)	0.21274(4)	0.21153(3)
S	0.43536(7)	0.32915(6)	0.26796(5)
P	0.81408(6)	0.29505(5)	0.68324(4)
O(1)	0.4987(3)	-0.0457(2)	0.3836(2)
O(2)	0.2421(2)	0.2355(2)	0.4947(2)
O(3)	0.6784(2)	0.2041(2)	0.4635(2)
O(4)	0.0771(2)	0.2781(2)	0.2973(2)
O(5)	0.3296(3)	-0.0086(3)	0.1758(2)
O(6)	0.2862(3)	0.3021(3)	0.0315(2)
C(1)	0.5270(2)	0.2045(2)	0.2339(2)
C(2)	0.6683(3)	0.1770(2)	0.1937(2)
C(3)	0.6966(3)	0.0779(2)	0.1315(2)
C(4)	0.8446(4)	0.0499(3)	0.1036(3)
C(5)	0.8900(4)	0.1440(3)	0.0590(3)
C(6)	0.8683(3)	0.2335(3)	0.1237(3)
C(7)	0.7226(3)	0.2753(3)	0.1579(2)
C(8)	0.6726(4)	-0.0207(3)	0.1847(2)
C(9)	0.6152(4)	0.0929(3)	0.0474(2)
C(10)	0.7308(3)	0.3491(3)	0.2357(2)
C(11)	0.6417(4)	0.3428(3)	0.0847(2)
C(12)	0.4824(3)	0.0456(3)	0.3712(2)
C(13)	0.3250(3)	0.2182(2)	0.4409(2)
C(14)	0.5909(3)	0.1978(2)	0.4218(2)
C(15)	0.1785(3)	0.2519(3)	0.2625(2)
C(16)	0.3362(3)	0.0776(3)	0.1899(2)
C(17)	0.3092(3)	0.2658(3)	0.1023(2)
C(18)	0.9077(2)	0.3434(2)	0.7630(2)
C(19)	0.9728(3)	0.2719(2)	0.8277(2)
C(20)	1.0407(3)	0.3090(3)	0.8924(2)
C(21)	1.0427(3)	0.4163(3)	0.8923(2)
C(22)	0.9776(3)	0.4875(3)	0.8287(2)
C(23)	0.9106(3)	0.4507(2)	0.7629(2)
C(24)	0.8988(3)	0.1601(2)	0.6568(2)
C(25)	1.0342(3)	0.1366(2)	0.6378(2)
C(26)	1.0990(3)	0.0332(3)	0.6143(2)
C(27)	1.0319(3)	-0.0457(3)	0.6099(2)
C(28)	0.8991(4)	-0.0228(3)	0.6277(2)
C(29)	0.8317(3)	0.0792(2)	0.6515(2)
C(30)	0.7973(3)	0.3796(2)	0.5844(2)
C(31)	0.6842(3)	0.4612(2)	0.5734(2)
C(32)	0.6723(4)	0.5261(3)	0.4969(2)
C(33)	0.7701(4)	0.5102(3)	0.4316(2)
C(34)	0.8822(4)	0.4310(3)	0.4428(2)
C(35)	0.8956(3)	0.3643(3)	0.5182(2)
C(36)	0.6526(3)	0.2999(2)	0.7313(2)
C(37)	0.5588(3)	0.2725(2)	0.6798(2)
C(38)	0.4356(3)	0.2746(3)	0.7173(2)
C(39)	0.4057(3)	0.3052(3)	0.8038(2)
C(40)	0.4967(3)	0.3352(3)	0.8541(2)
C(41)	0.6218(3)	0.3317(3)	0.8180(2)
H(1)	0.721(2)	0.149(2)	0.245(2)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) von **3a**

Fe(1)–Fe(2)	254.6(1)	C(1)–Fe(1)	199.9(2)
Fe(1)–S	220.7(1)	C(1)–Fe(2)	198.9(2)
Fe(2)–S	220.0(1)	C(1)–S	173.7(3)
Fe(1)–C(12)	176.4(3)	Fe(2)–C(15)	178.5(3)
Fe(1)–C(13)	180.0(3)	Fe(2)–C(16)	178.0(4)
Fe(1)–C(14)	176.3(3)	Fe(2)–C(17)	176.1(4)
C(1)–C(2)	153.9(3)	C(4)–C(5)	152.0(5)
C(2)–C(3)	156.6(4)	C(5)–C(6)	150.0(5)
C(2)–C(7)	156.8(4)	C(6)–C(7)	156.3(4)
C(3)–C(4)	154.9(4)	C(2)–H(1)	97.7(25)
P–C(Mittelwert)	179.5(3)		
S–Fe(1)–Fe(2)	54.6(1)	C(13)–Fe(1)–C(1)	149.4(1)
C(1)–Fe(1)–Fe(2)	50.1(1)	C(13)–Fe(1)–C(12)	95.7(1)
C(1)–Fe(1)–S	48.5(1)	C(14)–Fe(1)–Fe(2)	150.2(1)
C(12)–Fe(1)–Fe(2)	98.8(1)	C(14)–Fe(1)–S	101.6(1)
C(12)–Fe(1)–S	148.4(1)	C(14)–Fe(1)–C(1)	101.5(1)
C(12)–Fe(1)–C(1)	102.6(1)	C(14)–Fe(1)–C(12)	96.4(1)
C(13)–Fe(1)–Fe(2)	103.3(1)	C(14)–Fe(1)–C(13)	100.5(1)
C(13)–Fe(1)–S	106.2(1)		
S–Fe(2)–Fe(1)	54.8(1)	C(16)–Fe(2)–C(1)	103.9(1)
C(1)–Fe(2)–Fe(1)	50.5(1)	C(16)–Fe(2)–C(15)	97.3(1)
C(1)–Fe(2)–S	48.7(1)	C(17)–Fe(2)–Fe(1)	154.3(1)
C(15)–Fe(2)–Fe(1)	94.8(1)	C(17)–Fe(2)–S	101.8(1)
C(15)–Fe(2)–S	101.0(1)	C(17)–Fe(2)–C(1)	107.4(1)
C(15)–Fe(2)–C(1)	141.8(1)	C(17)–Fe(2)–C(15)	100.9(1)
C(16)–Fe(2)–Fe(1)	100.7(1)	C(17)–Fe(2)–C(16)	97.4(1)
C(16)–Fe(2)–S	150.3(1)		
C(1)–S–Fe(1)	59.5(1)	Fe(1)–S–Fe(2)	70.6(1)
C(1)–S–Fe(2)	59.3(1)		
Fe(1)–C(1)–Fe(2)	79.4(1)	C(2)–C(1)–Fe(1)	131.1(2)
S–C(1)–Fe(1)	72.0(1)	C(2)–C(1)–Fe(2)	145.2(2)
S–C(1)–Fe(2)	72.0(1)	C(2)–C(1)–S	127.6(2)
Fe–C–O	177.0(3)–179.3(3)	C–P–C	108.1(1)–111.3(1)

zur Ausgangsverbindung **2** sind die Fe–C(1)-Bindungen nahezu gleich lang (199.9(2) und 198.9(2) pm). Beim Komplex **2** betragen die Bindungslängen Fe–C(1) dagegen 206.4(9) und 193.8(10) pm [3], unterscheiden sich also um 12.6 pm. Im neutralen Gold-Thioacyl-Komplex **7**, der von uns vor einiger Zeit röntgenographisch untersucht worden ist, liegen, wie im hier beschriebenen Komplex **3**, mit 201(3) und 202(2) gleich lange Fe–C(1)-Bindungen vor [4]. Der Fe–Fe-Abstand ist mit 254.6(2) pm gegenüber dem von Komplex **2** (251.8(2) pm) etwas aufgeweitet, im Vergleich zur Verbindung **7** (264.8(4) pm), wo diese Bindung durch ein Goldatom überbrückt ist, jedoch deutlich kürzer. Alle anderen Abstände im Tetraeder sind in **3a** und **7** gleich lang. Mit 173.7(2) pm ist die S–C(1)-Bindungslänge übereinstimmend mit der im neutralen Osmium-Thioacyl-Komplex [Os(SCPh)(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (176(4) pm) [7]. Im von uns vor einiger Zeit beschriebenen einkernigen, kationischen Cobalt-Thioacyl-Komplex [Co(C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>S)(PMe<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>] ist dagegen die S–C-Bindung deutlich kürzer (162.9(3) pm) und hat dort Doppelbindungscharakter [8]. Die

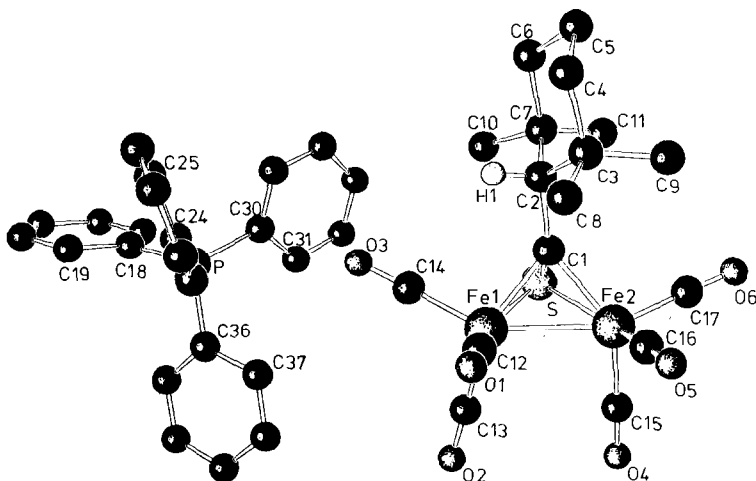
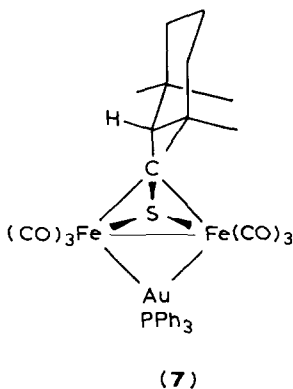


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 3a.

Anordnung der CO-Gruppen an den Eisenatomen ist ähnlich wie im Thioketen-Cluster 2. Auffällig ist die exakt verdeckte Stellung von je zwei CO-Liganden. Durch die Addition des Hydridions an C(2) hat sich der C(1)–C(2)-Bindungsabstand von 136.1(14) pm in 2 auf 153.9(3) pm vergrößert und hat damit erwartungsgemäss den Wert einer normalen C–C-Einfachbindung. Wie in den Komplexen 2 und 7 liegt der Cyclohexanring in der Sesselkonformation vor.



(b)  $[Fe_2(C_{11}H_{19}S)(CO)_4(NO)PPh_3]$  (5)

Geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer Lösung der Substanz in Hexan auf 0°C erhalten.

*Kristalldaten.*  $C_{33}H_{34}Fe_2NO_5PS$ ; Kristallgrösse  $0.6 \times 0.25 \times 0.13$  mm<sup>3</sup>; triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  913.0(3),  $b$  1874.6(6),  $c$  2083.3(9) pm,  $\alpha$  110.98(3),  $\beta$  90.32(3),  $\gamma$  91.82(2)°,  $V$  3566(3) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d$ (ber.) 1.30 g cm<sup>-3</sup>, lin. Absorptionskoeff.  $\mu$  9.6 cm<sup>-1</sup>.

Da nur Zwillingskristalle erhalten werden konnten, wurden die Reflexe von

Tabelle 3

Atomkoordinaten von 5

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
<i>Molekül I</i>			
Fe(11)	0.47164(15)	0.28253(7)	0.93751(6)
Fe(12)	0.57200(16)	0.20548(8)	1.00769(7)
S(1)	0.3410(3)	0.2413(1)	1.0090(1)
P(1)	0.3041(3)	0.2292(1)	0.8517(1)
O(11)	0.5354(9)	0.4286(4)	0.9321(4)
O(12)	0.7016(9)	0.1916(5)	0.8541(4)
O(13)	0.8884(9)	0.2363(5)	1.0081(4)
O(14)	0.5819(10)	0.1671(5)	1.1317(4)
O(15)	0.5796(11)	0.0410(5)	0.9205(5)
C(11)	0.4851(9)	0.3070(5)	1.0397(4)
C(12)	0.4847(9)	0.3864(5)	1.0971(4)
C(13)	0.3553(11)	0.3983(5)	1.1502(5)
C(14)	0.3700(13)	0.4802(6)	1.2027(5)
C(15)	0.5215(12)	0.5045(6)	1.2377(5)
C(16)	0.6307(11)	0.4984(5)	1.1822(5)
C(17)	0.6412(11)	0.4170(5)	1.1287(5)
C(18)	0.3511(11)	0.3398(6)	1.1871(5)
C(19)	0.2057(10)	0.3946(6)	1.1143(5)
C(110)	0.7430(11)	0.4220(6)	1.0709(5)
C(111)	0.7140(10)	0.3655(5)	1.1648(5)
C(112)	0.1427(11)	0.2875(6)	0.8575(5)
C(113)	0.1179(13)	0.3466(6)	0.9182(6)
C(114)	-0.0043(17)	0.3901(7)	0.9238(8)
C(115)	-0.0992(15)	0.3763(9)	0.8710(9)
C(116)	-0.0745(14)	0.3185(9)	0.8108(7)
C(117)	0.0446(14)	0.2715(7)	0.8033(6)
C(118)	0.3637(10)	0.2122(5)	0.7646(5)
C(119)	0.2996(12)	0.1555(6)	0.7073(5)
C(120)	0.3408(14)	0.1484(7)	0.6421(5)
C(121)	0.4468(17)	0.1981(9)	0.6330(7)
C(122)	0.5101(14)	0.2537(8)	0.6887(8)
C(123)	0.4702(12)	0.2604(6)	0.7544(6)
C(124)	0.2297(12)	0.1377(5)	0.8496(4)
C(125)	0.0945(12)	0.1301(6)	0.8763(5)
C(126)	0.0486(15)	0.0601(8)	0.8799(7)
C(127)	0.1386(19)	-0.0010(8)	0.8583(7)
C(128)	0.2688(18)	0.0057(6)	0.8301(7)
C(129)	0.3181(12)	0.0754(6)	0.8254(5)
N(1)	0.5040(9)	0.3688(5)	0.9362(4)
C(130)	0.6138(12)	0.2230(6)	0.8923(5)
C(131)	0.7646(13)	0.2238(6)	1.0077(5)
C(132)	0.5771(11)	0.1841(5)	1.0827(6)
C(133)	0.5760(14)	0.1051(7)	0.9518(6)
<i>Molekül II</i>			
Fe(21)	0.02706(14)	0.23236(7)	0.39898(6)
Fe(22)	-0.05694(17)	0.17060(7)	0.48561(7)
S(2)	0.1692(3)	0.2165(1)	0.4808(1)
P(2)	0.1986(3)	0.1815(1)	0.3197(1)
O(21)	-0.0432(8)	0.3624(4)	0.3686(4)
O(22)	-0.1936(9)	0.1169(4)	0.3249(4)
O(23)	-0.3747(10)	0.1766(6)	0.4801(4)
O(24)	-0.0585(10)	0.1708(4)	0.6256(4)



Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
O(25)	-0.0349(14)	0.0034(5)	0.4194(5)
C(21)	0.0215(9)	0.2741(5)	0.5021(4)
C(22)	0.0177(9)	0.3597(4)	0.5485(4)
C(23)	0.1444(10)	0.3875(5)	0.6038(4)
C(24)	0.1262(11)	0.4741(5)	0.6451(5)
C(25)	-0.0236(11)	0.4947(5)	0.6750(5)
C(26)	-0.1332(11)	0.4718(5)	0.6158(5)
C(27)	-0.1408(11)	0.3866(5)	0.5739(5)
C(28)	0.1527(12)	0.3425(5)	0.6521(5)
C(29)	0.2941(11)	0.3841(6)	0.5687(5)
C(210)	-0.2419(10)	0.3751(6)	0.5115(5)
C(211)	-0.2127(11)	0.3445(5)	0.6187(5)
C(212)	0.3631(10)	0.2431(6)	0.3317(5)
C(213)	0.3542(12)	0.3197(7)	0.3728(5)
C(214)	0.4724(13)	0.3717(7)	0.3796(6)
C(215)	0.5972(13)	0.3461(7)	0.3462(6)
C(216)	0.6096(12)	0.2697(8)	0.3044(6)
C(217)	0.4906(12)	0.2197(6)	0.2983(5)
C(218)	0.1475(9)	0.1659(5)	0.2303(4)
C(219)	0.2267(10)	0.1178(5)	0.1762(5)
C(220)	0.1943(12)	0.1106(6)	0.1092(5)
C(221)	0.0859(12)	0.1515(6)	0.0953(5)
C(222)	0.0092(12)	0.2008(6)	0.1491(5)
C(223)	0.0373(10)	0.2070(5)	0.2162(5)
C(224)	0.2595(10)	0.0904(5)	0.3181(4)
C(225)	0.3812(12)	0.0828(7)	0.3522(6)
C(226)	0.4182(16)	0.0125(8)	0.3525(7)
C(227)	0.3299(15)	-0.0523(7)	0.3168(7)
C(228)	0.2086(14)	-0.0451(6)	0.2839(6)
C(229)	0.1699(12)	0.0254(6)	0.2821(5)
N(2)	-0.0116(8)	0.3104(4)	0.3844(4)
C(230)	-0.1060(13)	0.1576(5)	0.3587(5)
C(231)	-0.2490(15)	0.1752(6)	0.4836(5)
C(232)	-0.0567(13)	0.1710(6)	0.5694(6)
C(233)	-0.0433(16)	0.0676(7)	0.4431(6)

einem Zwillingsindividuum vermessen (Bereich  $5^\circ < 2\theta < 44^\circ$ ; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan). Die Lagen der Schweratome Fe, S und P wurden durch Anwendung direkter Methoden erhalten (Programm SHELXS [9]). Die Koordinaten der leichteren Atome C, N und O wurden nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet (C-H-Abstand 108 pm; gemeinsamer, isotroper Temperaturfaktor  $U = 0.075$ ). Die Koordinaten aller übrigen Atome wurden unter Zugrundelegung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Dabei wurden die abschliessenden LSQ-Rechnungen nur mit den 4921 signifikanten Reflexen durchgeführt. Als signifikant wurden Reflexe angesehen, bei denen  $|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$  und für die  $|F_0| < 1.3|F_c|$  war. Dadurch, dass die Datensammlung an einem Zwillingskristall durchgeführt wurde, fallen gelegentlich zwei Reflexe aufeinander, so dass dann eine zu hohe Intensität registriert wird. Deshalb wurden alle beobachteten Strukturamplituden  $|F_0|$ , die das 1.3-fache der berechneten Werte  $|F_c|$  überstiegen, vor der letzten LSQ-Verfeinerung

aussortiert (98 Reflexe). Es ergab sich ein abschliessender  $R$ -Wert von 0.065 ( $R_w = 0.060$ ; Gewichtung  $w = (\sigma_F^2 + 0.0008 \cdot F^2)^{-1}$ ; Programmsystem SHELX [5]). Die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel ( $^\circ$ ) von 5

Atome	Molekül 1	Molekül 2, bzw. Mittelwert
Fe(1)–Fe(2)		257.8(1)
C(1)–Fe(1)		201.0(6)
C(1)–Fe(2)		196.4(8)
C(1)–S		172.0(7)
Fe(1)–S		224.4(2)
Fe(2)–S		223.0(2)
Fe(1)–C(30)		178.3(8)
Fe(1)–N		164.5(7)
Fe(1)–P	226.5(3)	225.5(3)
Fe(2)–C(30)	257.0(12)	260.1(11)
Fe(2)–C(31)		177.0(11)
Fe(2)–C(32)		174.6(10)
Fe(2)–C(33)		182.4(9)
N–O(1)		117.9(9)
C(30)–O(2)		114.3(9)
C(31)–O(3)		115.0(12)
C(32)–O(4)		117.3(12)
C(33)–O(5)		113.9(11)
S–Fe(1)–Fe(2)		54.6(1)
C(1)–Fe(1)–Fe(2)		48.8(2)
C(1)–Fe(1)–S		47.3(2)
P–Fe(1)–Fe(2)	120.8(1)	122.7(1)
N–Fe(1)–Fe(2)		135.3(2)
C(30)–Fe(1)–Fe(2)	69.5(4)	70.6(4)
S–Fe(2)–Fe(1)		55.1(1)
C(1)–Fe(2)–Fe(1)		50.4(2)
C(1)–Fe(2)–S		47.9(2)
C(30)–Fe(2)–Fe(1)		40.4(2)
C(31)–Fe(2)–Fe(1)	102.4(4)	103.4(4)
C(32)–Fe(2)–Fe(1)	150.7(3)	149.4(3)
C(33)–Fe(2)–Fe(1)	108.5(4)	107.0(4)
C(1)–S–Fe(1)		59.2(2)
C(1)–S–Fe(2)		57.9(2)
Fe(1)–S–Fe(2)		70.4(1)
Fe(1)–C(1)–Fe(2)		80.9(3)
S–C(1)–Fe(1)		73.5(3)
S–C(1)–Fe(2)		73.2(3)
C(2)–C(1)–Fe(1)	127.6(7)	126.1(7)
C(2)–C(1)–Fe(2)		145.8(5)
C(2)–C(1)–S		128.6(4)
O(1)–N–Fe(1)		174.8(6)
O(2)–C(30)–Fe(1)		167.7(9)
O(2)–C(30)–Fe(2)		123.0(7)
O(3)–C(31)–Fe(2)		177.6(8)
O(4)–C(32)–Fe(2)		178.3(8)
O(5)–C(33)–Fe(2)		176.4(9)

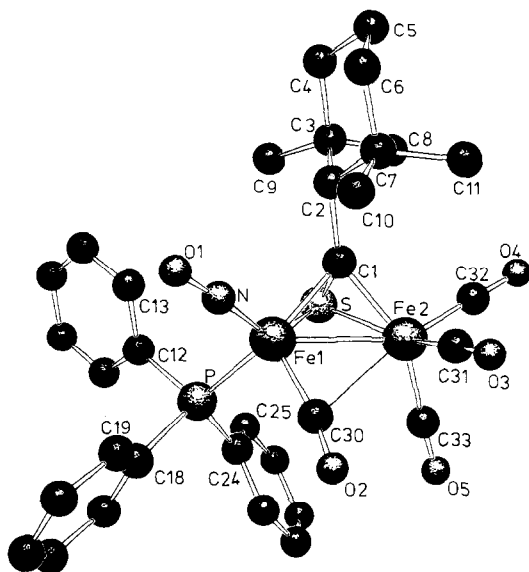


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von 5.

Tabelle 3 und 4; Figur 2 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Komplexes mit Angabe der Atomnummerierung [6].

Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen. Wo Bindungslängen und -winkel der beiden Moleküle im Rahmen der Standardabweichungen übereinstimmen, wurde der Mittelwert aus beiden Einzelwerten gebildet. Da die Reaktanden  $\text{NO}^+$  und  $\text{PPh}_3$ , je eine CO-Gruppe von Komplex 3 substituieren, bleibt die tetraedrische Anordnung der Atome Fe(1), Fe(2), S und C(1) erhalten. Durch die unterschiedliche Substitution an beiden Eisenatomen ist das Tetraeder jedoch gegenüber 3a verzerrt: Die Fe(2)–C(1)- und die S–C(1)-Bindungen sind verkürzt, alle anderen Abstände verlängert. Die beiden Fe–C(1)-Bindungen weisen eine Längendifferenz von 4.6 pm auf. Die zwei gegenüber 3a neu eingeführten Liganden  $\text{NO}^+$  und  $\text{PPh}_3$  sind beide am selben Eisenatom koordiniert. Bemerkenswert ist, dass die an Fe(1) verbliebene CO-Gruppe halbverbrückend ist. Dies geht aus dem Fe(1)–C(30)–O(2)-Winkel von  $167.7(9)^\circ$  und dem Fe(2)–C(30)-Abstand von 257.0(12) pm hervor. Ausserdem steht diese CO-Gruppe auf Lücke zu den C(31)–O(3)- und C(32)–O(4)-Gruppen an Fe(2), während bei 3a jeweils zwei CO-Gruppen auf Deckung stehen. Wie in den Komplexen 2, 3a und 7 liegt der Cyclohexanring in der Sesselkonformation vor. Die Phenylringe des  $\text{PPh}_3$ -Liganden sind planar (Programm PARST7 [10]).

### Experimenteller Teil

Die Ausgangskomplexe 2 und 3a wurden nach [2,3] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet, und  $\text{N}_2$ -gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325;  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WP-80; Röntgen: Syntex P21. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen.

*(a) Synthese von  $\text{NEt}_4[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_6]$  (**3b**)*

Zu einer schwarzbraunen Lösung von 4.0 g (8.7 mmol)  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_6]$  (**2**) in 350 ml Methanol gibt man bei  $-10$  bis  $-15^\circ\text{C}$  über 1 h verteilt insgesamt 0.8 g (21.1 mmol)  $\text{NaBH}_4$ . Danach lässt man noch 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  rühren. Nach Zugabe von 350 ml Wasser wird die Lösung dreimal mit je 150 ml Petrolether extrahiert, um Ausgangs- und Nebenprodukte zu entfernen. Zu der orange-farbenen Wasser/-Methanol-Phase gibt man eine Lösung von 1.6 g (9.7 mmol)  $\text{NEt}_4^+\text{Cl}^-$  in 15 ml Methanol. Dabei fällt sofort ein kräftig gelber Niederschlag von **3b** aus, der zweimal mit je 20 ml Methanol/Wasser (1/1) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Zur weiteren Reinigung kann aus Chloroform umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Orange-farbene Kristalle, löslich in Methanol und Dichlormethan, mässig löslich in Chloroform, unlöslich in Hexan und Wasser; Ausbeute 2.7 g (53%); Schmp.  $142\text{--}145^\circ\text{C}$  (Zers.).

IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  2020s, 1955vs, 1920s, 1895vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Thioacyl-Ligand: 1.08 (s,  $2\text{CH}_3$ ), 1.23 (s,  $2\text{CH}_3$ ), Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch Resonanzen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\text{NEt}_4^+$ -Ions verdeckt, 2.74 (s, C(2)-H);  $\text{NEt}_4^+$ -Ion: 1.27–1.50 (m,  $4\text{CH}_3$ ), 3.13–3.40 (q,  $4\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{PPh}_4^+$ -Salz): Thioacyl-Ligand: 108.8 (C(1)), 64.2 (C(2)), 45.1, 36.4, 35.0, 21.6, 18.9; CO: 217.1;  $\text{PPh}_4^+$ -Ion: 117.3 (d,  $J$  90 Hz), 134.1 (d,  $J$  10 Hz), 131.3 (d,  $J$  12 Hz), 136.3 ppm. Analyse: Gef.: C, 50.9; H, 6.6; N, 2.4.  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{Fe}_2\text{NO}_6\text{S}$  (593.4) ber.: C, 50.6; H, 6.6; N, 2.4%.

*(b) Synthese von  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_5\text{NO}]$  (**4**)*

Zu einer Lösung von 1.76 g (3.0 mmol)  $\text{NEt}_4[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_6]$  (**3b**) in 150 ml Dichlormethan werden langsam 0.36 g (3.1 mmol)  $\text{NO}^+\text{BF}_4^-$  gegeben und 3 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand viermal mit je 15 ml Hexan extrahiert. Die eingeeengte Lösung wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Hexan). Die erste, braune Zone wird aufgefangen, zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand 10 h im Vakuum getrocknet. Setzt man anstelle des Ammoniumsalzes **3b** das Phosphoniumsalz **3a** ein, so erhält man **4** nur in Form eines leicht verunreinigten Öls in schlechterer Ausbeute.

Eigenschaften: Brauner Feststoff, sehr gut löslich in Hexan, Chloroform und Dichlormethan; Ausbeute 0.48 g (34%); Schmp.  $44^\circ\text{C}$ .

IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  2080vs, 2045vs, 1983vs;  $\nu(\text{NO})$  1775s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.03 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.16 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.25–1.68 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.61 (s, C(2)-H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 136.7 (C(1)), 65.4 (C(2)), 44.6, 44.2, 37.8, 36.1, 34.8, 33.7, 21.6, 21.5, 18.7; 215.5 (1CO), 209.6 (3CO), 208.4 (1CO) ppm.

*(c) Synthese von  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_4(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$  (**5**)*

Zu einer Lösung von 0.35 g (0.75 mmol)  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_5\text{NO}]$  (**4**) in 50 ml Hexan werden 0.21 g (0.80 mmol)  $\text{PPh}_3$  gegeben und 2 h auf  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  erwärmt. Die eingeeengte Lösung wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Toluol/Hexan 1/1). Als erste Zone läuft die Ausgangsverbindung **4**. Die zweite braune Zone enthält den Komplex **5**, der aus Hexan umkristallisiert wird.

Eigenschaften: Schwarze Kristalle, gut löslich in Toluol und Chloroform, mässig löslich in Hexan; Ausbeute 0.30 g (57%); Schmp.  $133^\circ\text{C}$  (Zers.).

IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  2055vs, 1975vs; 1875m (halbverbr.);  $\nu(\text{NO})$  1719s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.11 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.23 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (s,  $\text{CH}_3$ ),

1.34–1.56 (m, CH<sub>2</sub>), 3.23 (d, 4.7 Hz, C(2)-H); 7.32–7.62 (m, Ph) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Thioacyl-Ligand: 144.6 (d, *J* 13 Hz), C(1)), 66.0 (C(2)), 45.2, 44.4, 38.0, 36.3, 35.1, 32.8, 22.1, 21.7, 18.8; CO: 227.8 (d, *J* 14 Hz, halbverbr. 1CO), 208.4 (breit, 3CO); PPh<sub>3</sub>-Ligand: 133.6 (d, *J* 43 Hz), 133.3 (d, *J* 11 Hz), 128.7 (d, *J* 10 Hz), 130.6 (d, *J* 2 Hz) ppm. Analyse: Gef.: C, 57.3; H, 5.1; N, 2.5. C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>Fe<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>PS (699.4) ber.: C, 56.7; H, 4.9; N, 2.0%.

*(d) Synthese von [Fe<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>S)(CO)<sub>3</sub>(NO)(dppm)] (6)*

Zu einer Lösung von 0.2 g (0.43 mmol) [Fe<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>S)(CO)<sub>5</sub>NO] (4) in 10 ml Toluol wird eine Lösung von 0.2 g (0.52 mmol) Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> (dppm) in 15 ml Toluol gegeben und 6 h auf 80 °C erwärmt. Anschliessend wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Toluol/Hexan 1/1). Nach einer braun-orangerfarbenen, einer gelben und einer rosa-farbenen Zone läuft Komplex 6 als vierte, rotbraune Zone von der Säule. Die Lösung wird zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Hexan gewaschen und aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert.

Eigenschaften: Dunkelrotbraune feine Kristalle, gut löslich in Toluol und Chloroform, schlecht löslich in Hexan; Ausbeute 0.22 g (64%); Schmp. 180 °C.

IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1977vs, 1920s;  $\nu(\text{NO})$  1715s cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.14 (s, CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, CH<sub>3</sub>), Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen verdeckt, 2.81 (q, *J* 8.2 Hz, C(2)-H); 2.72 (m) und 3.54 (m) PCH<sub>2</sub>P, 7.06–7.70 (m, Ph) ppm. Analyse: Gef.: C, 60.0; H, 5.3; N, 1.8; Fe, 13.4. C<sub>39</sub>H<sub>41</sub>Fe<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S (793.5) ber.: C, 59.1; H, 5.2; N, 1.8; Fe, 14.1%.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 85.
- 2 U. Behrens und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) C41.
- 3 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 148; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 156.
- 4 H. Umland und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 109.
- 5 G.M. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 6 E. Keller, *SCHAKAL: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg 1981.
- 7 G.R. Clark, T.J. Collins, K. Marsden und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) C23.
- 8 R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 369.
- 9 G.M. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.
- 10 M. Nardelli, *PARST7: Programs for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.