

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

XXX *. STRUKTUR, STEREOISOMERIE UND REAKTIVITÄT VON EISEN-, MOLYBDÄN- UND RUTHENIUM-KOMPLEXEN MIT DEN FÜNFZÄHNIGEN THIOETHER-THIOLAT-LIGANDEN $\text{dpttd}^{2-} = 2,3,11,12\text{-DIBENZO-1,4,7,10,13-PENTATHIATRIDEKAN(-2)}$ UND ${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}^{2-} = 14,16,18,20\text{-TETRA-T-BUTYL-2,3,11,12-DIBENZO-1,4,7,10,13-PENTATHIATRIDEKAN(-2)}$

DIETER SELLMANN*, GERHARD BINKER, MATTHIAS MOLL

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

und EBERHARDT HERDTWECK

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (BR Deutschland)

(Eingegangen den 22. Dezember 1986)

Summary

meso-[Fe(CO)(dpttd)] ($\text{dpttd}^{2-} = 2,3,11,12\text{-dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecane(-2)}$) can be isolated by fractional crystallization from a mixture of diastereomers of [Fe(CO)(dpttd)] and was characterized by X-ray structure analysis. The Fe center in *meso*-[Fe(CO)(dpttd)] is pseudo-octahedrally coordinated by one C and five S atoms and contains a mirror plane. The t-butyl derivative of dpttd- H_2 , the sterically demanding pentadentate thioether thiolate [${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}^{2-}$] (= 14,16,18,20-tetra-t-butyl-2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecane(-2)) coordinates to Fe, Ru and Mo centers yielding mixtures of diastereomeric complexes. Thus $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reacts with $\text{Na}_2[{}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}]$ to give diastereomers of [Fe(${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}$)], which coordinate CO to give three diastereomers of [Fe(CO)(${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}$)], two of which could be separated. One of these was unambiguously identified by ${}^1\text{H}$ NMR spectroscopy to be *meso*-[Fe(CO)(${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}$)]. *meso*-[Fe(CO)(${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}$)] reacts with NO^+ retaining its configuration to yield *meso*-[Fe(NO)(${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}$)] $^+$; a reaction mechanism via thionitrosylation of a thiolate S atom of the ${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}^{2-}$ ligand is proposed. The reaction of $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ with ${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd-H}_2$ and H_2O yields a mixture of diastereomers of $[\text{Mo=O}({}^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$, from which *meso*- $[\text{Mo=O}({}^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ is isolated by fractional crystallization. Reaction of $\text{RuCl}_3(\text{NO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{RuCl}_3(\text{PhSCH}_3)_3]$ with ${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}^{2-}$ yields mixtures of

* XXIX. Mitteilung s. Ref. 1.

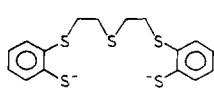
diastereomers of $[\text{Ru}(\text{NO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]^+$ and $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{PhSCH}_3)(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]_2$, respectively; the latter is reduced by Zn to give $[\text{Ru}(\text{PhSCH}_3)(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$.

Zusammenfassung

meso- $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dpttd})]$ ($\text{dpttd}^{2-} = 2,3,11,12$ -Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan(-2)) wird durch fraktionierte Kristallisation aus dem Diastereomerengemisch von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dpttd})]$ abgetrennt und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Das Fe-Zentrum in *meso*- $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dpttd})]$ wird pseudo-oktaedrisch von einem C- und fünf S-Atomen koordiniert; das Molekül besitzt eine Spiegelebene. Das t-Butyl-derivat von dpttd-H_2 , der sterisch anspruchsvolle fünfzählige Thioether-thiolatligand $[\text{tbu}_4\text{-dpttd}]^{2-}$ (= 14,16,18,20-tetra-t-butyl-2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan(-2)) lässt sich an Fe-, Ru- und Mo-Zentren koordinieren, wobei Diastereomerengemische der entsprechenden Komplexe entstehen. Z.B. reagiert $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Na}_2[\text{tbu}_4\text{-dpttd}]$ zu Diastereomeren von $[\text{Fe}(\text{tbu}_4\text{-dpttd})]$, die bei der Koordination von CO drei Diastereomere von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{tbu}_4\text{-dpttd})]$ ergeben, von denen zwei abgetrennt werden konnten; eines davon wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig als die *meso*-Form identifiziert. *meso*- $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{tbu}_4\text{-dpttd})]$ reagiert mit NO^+ unter Konfigurationserhalt zu *meso*- $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{tbu}_4\text{-dpttd})]^+$; ein Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen, bei dem als Primärschritt ein Thiolatatom des $\text{tbu}_4\text{-dpttd}^{2-}$ -Liganden thionitrosyliert wird. $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ ergibt mit $\text{tbu}_4\text{-dpttd-H}_2$ und H_2O ein Diastereomerengemisch von $[\text{Mo}=\text{O}(\text{tbu}_4\text{-dpttd})]$, aus dem der *meso*-Komplex durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden kann. $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{RuCl}_3(\text{PhSCH}_3)_3]$ liefern mit $\text{tbu}_4\text{-dpttd}^{2-}$ Diastereomerengemische von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{tbu}_4\text{-dpttd})]^+$ bzw. $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{PhSCH}_3)(\text{tbu}_4\text{-dpttd})]_2$; letzteres wird durch Zn-Staub zu $[\text{Ru}(\text{PhSCH}_3)(\text{tbu}_4\text{-dpttd})]$ reduziert.

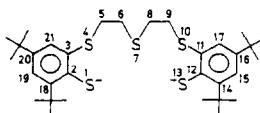
Einleitung

Auf der Suche nach Metall-Schwefel-Zentren, die Teilchen wie CO, NO^+ und eventuell auch N_2 koordinieren [2], um als Modellverbindungen für Nitrogenase dienen zu können, haben wir kürzlich über Eisen- und Molybdän-Komplexe des fünfzähligen Thioether-thiolat-Liganden $\text{dpttd}^{2-} = 2,3,11,12$ -Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan(-2) (I) berichtet [3]. Viele dieser Komplexe erwiesen sich jedoch in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als so schwerlöslich, dass ein systematisches Studium der Reaktivität sowie der Stereochemie der $[\text{M}(\text{dpttd})]$ -Fragmente ausserordentlich erschwert oder unmöglich war.



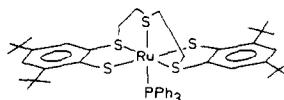
dpttd^{2-}

(I)



$[\text{tbu}_4\text{-dpttd}]^{2-}$

(II)



(III)

Aus diesem Grunde haben wir entsprechende Versuche mit dem sterisch anspruchsvollen t-Butyl-Derivat von dpttd^{2-} , dem 14,16,18,20-(Tetrateritiärbutyl)-

2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan(-2) = [^tbu₄-dpttd]²⁻ (II) durchgeführt. Unser Ziel dabei waren besser lösliche Komplexe, in denen die t-Butylgruppen freie Koordinationsstellen am Metallzentrum so abschirmen, dass sich Metall-Thiolat-Metall-Brücken bzw. mehrkernige Komplexe nicht mehr bilden können, die Koordination kleiner Liganden wie CO oder NO aber nach wie vor möglich ist. Über erste Ergebnisse mit Rutheniumkomplexen haben wir kürzlich berichtet [4]. Wie dabei u.a. röntgenstrukturanalytisch gefunden wurde, sind in [Ru(PPh₃)(^tbu₄-dpttd)] (III) die Thiolatatomtransständig; Strukturisomere von III haben wir nicht beobachtet. Im Gegensatz dazu tritt [Fe(CO)(dpttd)] mit dem unsubstituierten dpttd-Liganden in mehreren isomeren Formen auf, wie bereits aus dem IR-Spektrum folgt, das drei $\nu(\text{CO})$ -Banden aufweist. Ein Isomer von [Fe(CO)dpttd] konnten wir jetzt in Einkristallen erhalten und röntgenstrukturanalytisch als die *meso*-Form charakterisieren. Darüber sowie über weitere [M(L)(^tbu₄-dpttd)]-Komplexe (M = Fe, Ru, Mo; L = Ligand) sei hier berichtet. Auf der Grundlage der Röntgenstrukturanalysen von [Ru(PPh₃)(^tbu₄-dpttd)] bzw. *meso*-[Fe(CO)dpttd] ist es nunmehr möglich, die *meso*-Form von [M(L)dpttd]- und [M(L)(^tbu₄-dpttd)]-Komplexen auch NMR-spektroskopisch sofort zu identifizieren.

Ergebnisse und Diskussion

Stereoisomerie von [M(L)(dpttd)]- bzw. [M(L)(^tbu₄-dpttd)]-Komplexen

Für die pseudooktaedrischen [M(L)(dpttd)]- bzw. [M(L)(^tbu₄-dpttd)]-Komplexe (L = Ligand) mit sechsfach koordinierten Metallzentren ist eine Vielzahl von Diastereomeren zu erwarten.

Diese Diastereomere lassen sich zunächst in Isomere einteilen, die in Bezug auf die Stellung der beiden Thiolat-S-Atome sowie das zum Liganden L *trans*-ständige Donator-S-Atom verschieden sind. Diese Stellungsisomere sind in Tab. 1 schematisch als **a**-, **b**-, **c**- sowie **d**-Isomere wiedergegeben. Sie treten jeweils als Enantiomerenpaare auf und zwischen den dpttd- und ^tbu₄-dpttd-Komplexen besteht dabei kein grundsätzlicher Unterschied.

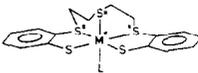
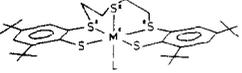
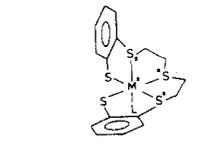
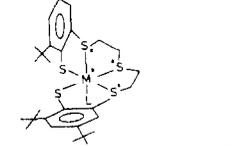
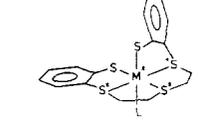
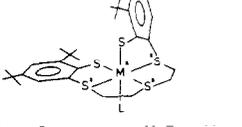
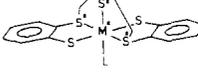
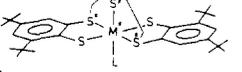
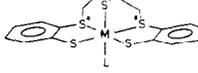
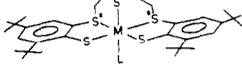
Für jedes Stellungsisomer existieren theoretisch weitere Diastereomere, da in allen vier Stellungsisomeren nicht nur das M-Zentrum, sondern auch die jeweils drei Thioether-S-Atome chiral sind. Diese Diastereomere resultieren aus der Inversion der Thioether-S-Atome und bilden Invertomerenpaare. Wie aus Molekülmodellen hervorgeht, sind jedoch nur wenige dieser möglichen Invertomeren wegen der C₂H₄-Verknüpfung der trigonal pyramidalen Thioether-S-Atome spannungsfrei und als isolierbare Verbindungen zu erwarten.

Ein Sonderfall dabei ist das Stellungsisomere **a**: Das einzige spannungsfreie Invertomer besitzt eine Spiegelebene in der [S(Alkyl,Alkyl)ML]-Ebene und kann daher nicht als Enantiomerenpaar auftreten. Da die beiden verbleibenden chiralen Thioether-S-Atome zueinander enantiomer sind, ist dieses Isomer die *meso*-Form.

Von den Invertomeren der Stellungsisomeren **b** und **d** ist ebenfalls nur jeweils ein Invertomer spannungsfrei; in diesen beiden Fällen besitzen die spannungsfreien Invertomere jedoch keine Spiegelebene oder Drehspiegelachse und müssen deswegen immer noch als Enantiomerenpaare auftreten. Ausschliesslich die Form **c** kann in mehreren (-mindestens drei-) spannungsfreien Invertomeren existieren, die natürlich ebenfalls als Enantiomerenpaare auftreten.

TABELLE 1

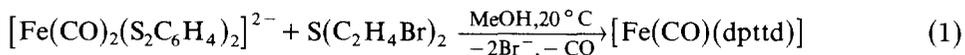
STEREOISOMERE VON [M(L)dpttd] BZW. [M(L)(¹bu₄-dpttd)]

[M(L)dpttd]	Isomer	[M(L)(¹ bu ₄ -dpttd)]	Stellung der Thiolat-S-Atome	S-Atom <i>trans</i> zu L	Zahl der ¹ bu-Signale im ¹ H-NMR-Spektrum
	a		<i>cis</i>	Alkyl-S-Alkyl	4
			<i>cis</i>	Alkyl-S-Aryl	4
	b		<i>cis</i>	Thiolat-S	4
			<i>trans</i>	Alkyl-S-Alkyl	4
	c		<i>cis</i>	Alkyl-S-Alkyl	2
			<i>meso</i>		

Von den in Tab. 1 diskutierten Stellungsisomeren konnte bisher nur das Isomer **d** bei [Ru(PPh₃)(¹bu₄-dpttd)] (III) röntgenographisch charakterisiert werden [4]. In dem spannungsfreien Invertomer befinden sich beide C₂H₄-Brücken auf einer Seite der [M-S₃(Thioether)]-Ebene, so dass die t-Butylgruppen chemisch verschieden sind. Die *meso*-Form der diskutierten Stellungsisomeren fand sich nunmehr in den Einkristallen von [Fe(CO)(dpttd)].

Röntgenstrukturanalyse von *meso*-[Fe(CO)(dpttd)] = FeC₁₇H₁₆OS₅

[Fe(CO)(dpttd)] wurde durch die Templatreaktion nach Gl. 1



in roten kupferfarbenen Kristallen erhalten, die sich jedoch als ungeeignet für eine Röntgenstrukturanalyse erwiesen: Wahrscheinlich enthalten sie nebeneinander verschiedene Stereoisomere von [Fe(CO)(dpttd)], worauf bereits das Auftreten von drei ν(CO)-Banden im KBr-IR-Spektrum hindeutet [3]. Durch fraktionierte Kristallisation aus DMF/MeOH ist es uns nun gelungen, Einkristalle von [Fe(CO)(dpttd)]

zu erhalten, die im KBr-IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1960 cm^{-1} aufweisen und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnten.

Ein Kristall wurde in einer Glaskapillare bei 22°C auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda 0.7107 \text{ \AA}$) und Graphitmonochromator vermessen. Die Zellparameter ergaben sich mit einer "kleinste Quadrate"-Verfeinerung von 25 Reflexlagen mit dem Programm "Param" (Winkelbereich: $36.2 < \theta < 44.5$) zu: $a 7.406(1)$, $b 12.815(1)$, $c 19.329(2) \text{ \AA}$, $\beta 98.39(1)^\circ$, $V 1815 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/c$, $D_{\text{ber.}} 1.656 \text{ g/cm}^3$ für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{FeOS}_5$ und $M = 452.5$. Die Datensammlung (ω -scan, $1 < \theta < 22.5$, Scanbreite = $(1.10 + 0.30 \text{ tg}\theta)^\circ \pm 25\%$) lieferte 4926 Reflexe, von denen nach Intensitätsmittelung 2042 unabhängige als beobachtet behandelt wurden ($I > 1.0\sigma(I)$). Die empirische Absorptionskorrektur wurde auf der Basis von Psi-scan-Daten durchgeführt ($\mu 13.9 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit dem Programm "MULTAN 11/82" gelöst und mit dem Programm "SDP" full matrix im Programmsystem "STRUX-II" verfeinert. Die 24 Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren, die Wasserstoff-Atome, die sich in einer Differenzfouriersynthese erkennen liessen, mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert: $R = 0.021$, $R_w = 0.026$. Die Restelektronendichte betrug 0.19 e/\AA^3 [5]. Wichtige Winkel und Atomabstände sind in Tab. 2 zusammengefasst.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE ATOMABSTÄNDE (\AA) UND BINDUNGSWINKEL ($^\circ$) VON *meso*-[Fe(CO)-(dpttd)]

Fe-S(1)	2.311(1)	S(1)-Fe-S(2)	89.76(3)
Fe-S(2)	2.250(1)	S(1)-Fe-S(5)	86.66(3)
Fe-S(3)	2.299(1)	S(1)-Fe-C	177.6(1)
Fe-S(4)	2.251(1)	S(2)-Fe-S(3)	177.04(3)
Fe-S(5)	2.299(1)	S(2)-Fe-S(4)	92.96(3)
Fe-C	1.764(3)	S(2)-Fe-S(5)	89.79(3)
S(1)-C(1)	1.826(4)	S(2)-Fe-C	89.8(1)
S(1)-C(3)	1.819(4)	S(3)-Fe-S(4)	89.59(3)
S(2)-C(2)	1.831(3)	S(3)-Fe-S(5)	87.57(3)
S(2)-C(11)	1.790(3)	S(4)-Fe-S(5)	175.39(3)
S(3)-C(21)	1.755(3)	S(5)-Fe-C	91.0(1)
S(4)-C(4)	1.826(3)	Fe-S(1)-C(1)	103.3(1)
S(4)-C(26)	1.786(3)	C(1)-S(1)-C(3)	103.3(2)
S(5)-C(16)	1.755(3)	Fe-S(2)-C(2)	105.5(1)
C-O	1.140(4)	Fe-S(2)-C(11)	104.6(1)
C(1)-C(2)	1.505(5)	C(2)-S(2)-C(11)	101.1(2)
C(3)-C(4)	1.504(5)	Fe-S(5)-C(16)	103.5(1)
C(11)-C(12)	1.390(4)	Fe-C-O	178.0(3)
C(11)-C(16)	1.406(4)	S(1)-C(1)-C(2)	114.8(2)
C(12)-C(13)	1.371(5)	S(2)-C(11)-C(12)	119.1(2)
C(13)-C(14)	1.386(5)	S(2)-C(11)-C(16)	119.4(2)
C(14)-C(15)	1.371(5)	C(12)-C(11)-C(16)	121.5(3)
C(15)-C(16)	1.399(4)	C(11)-C(12)-C(13)	119.9(3)
C(21)-C(22)	1.404(4)	C(13)-C(14)-C(15)	120.8(3)
C(21)-C(26)	1.407(4)	C(14)-C(15)-C(16)	121.4(3)
C(22)-C(23)	1.380(5)	S(5)-C(16)-C(11)	121.8(2)
C(23)-C(24)	1.383(5)	S(5)-C(16)-C(15)	121.4(3)
C(24)-C(25)	1.377(5)	C(11)-C(16)-C(15)	116.8(3)
C(25)-C(24)	1.388(4)	S(2)-C(2)-C(1)	112.3(2)

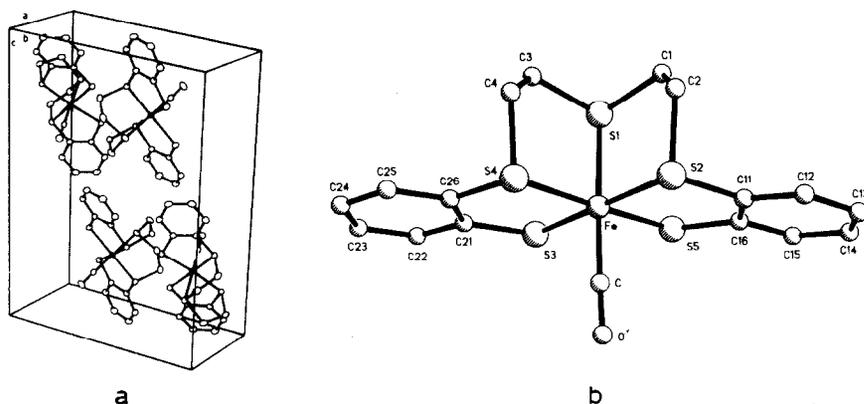


Fig. 1. (a) Elementarzelle und (b) Molekülstruktur von *meso*-[Fe(CO)dpttd] (ohne H-Atome).

Beschreibung der Struktur von *meso*-[Fe(CO)(dpttd)]

In der Elementarzelle liegen diskrete Moleküle vor, in denen die Eisenatome pseudo-oktaedrisch von einem C-, zwei Thiolat-S- sowie drei Thioether-S-Atomen koordiniert sind (Fig. 1).

Die Fe–S(3)- bzw. Fe–S(5)- und Fe–S(2)- bzw. Fe–S(4)-Abstände (2.299 und 2.250 Å) sind jeweils gleich gross und auch die entsprechenden Winkel sind so ähnlich, dass das Molekül eine nicht kristallographisch bedingte Spiegelebene in der [S(1),Fe,C]-Ebene enthalten muss. Da die Atome S(2) und S(4) chirale Zentren sind, ist die hier ermittelte Struktur somit die *meso*-Form von [Fe(CO)(dpttd)], der sich jetzt die $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1960 cm^{-1} im IR-Spektrum zweifelsfrei zuordnen lässt.

Die Fe–S-Abstände in *meso*-[Fe(CO)(dpttd)] liegen in dem selben Bereich wie bei verwandten Thioetherthiolato-Eisenkomplexen (s. Tab. 3).

Die Fe–S(Thioether)-Abstände zeigen dabei zweifelsfrei, dass im Gegensatz zur herrschenden Ansicht [9a] Thioether auch gegenüber Fe^{II} -Zentren als starke Liganden fungieren können. Hinweise darauf lieferten schon früher die ähnlichen $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen in [Fe(CO)(PMe₃)(dtttd)] (dtttd²⁻ = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2)) und [Fe(CO)(dpttd)] [3] ebenso wie die hohe Stabilität des kürzlich

TABELLE 3

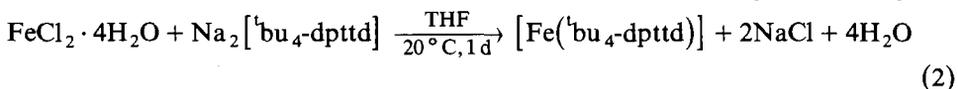
Fe–S-ABSTÄNDE (Å) IN Fe-CARBONYL-KOMPLEXEN MIT THIOETHER-THIOLAT-LIGANDEN

$\bar{d}(\text{Fe–S(Thiolat)})$	2.299	2.316	2.300 2.302	2.266 2.289	2.276
$\bar{d}(\text{Fe–S(Aryl-Alkyl-Thioether)})$	2.251	–	2.271 2.311	2.357 2.310	2.245
$\bar{d}(\text{Fe–S(Alkyl-Alkyl-Thioether)})$	2.311	2.305	–	–	–
Lit.		6	7	7	8

berichteten low-spin-Komplexes $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_2$ (TTCN = 1,4,7-Trithiacyclo-nonan) [9b].

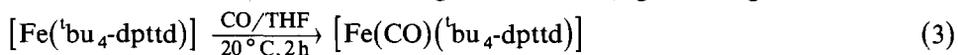
Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ aus $[\text{Fe}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ und Isolierung von meso- $[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$

Bei der Umsetzung nach Gl. 2 bildet sich zunächst eine dunkelgrüne Lösung, die



nach beendeter Ligandenzugabe rotbraun wird. Die Aufarbeitung liefert schwarze Kristalle, die beim Trocknen im Vakuum zu einem schwarzen, mikrokristallinen Pulver verwittern, das elementaranalytisch und spektroskopisch als $[\text{Fe}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ identifiziert wurde (s. Tab. 4). Im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ [3] ist $[\text{Fe}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ gut löslich in Aceton, THF, Benzol und Toluol. Während der freie Ligand ${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd-H}_2$ im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur zwei scharfe t-Butylsignale aufweist [4], zeigt das diamagnetische $[\text{Fe}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ ein komplexes Multiplett (Fig. 2a), woraus sofort zu ersehen ist, dass es sich als Isomerengemisch gebildet hat. Unter der Voraussetzung, dass in Lösung die sechste Koordinationsstelle in $[\text{Fe}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ von Solvatmolekülen besetzt wird, dürften dies die in Tab. 1 diskutierten $[\text{M}(\text{L})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ -Isomeren sein, deren Auftrennung allerdings bisher nicht möglich war.

Beim Einleiten von CO in die rotbraune THF-Lösung von $[\text{Fe}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ nach Gl. 3 färbt sich die Reaktionslösung sofort tiefrot; gleichzeitig lassen sich IR-



spektroskopisch in der Lösung eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1975 cm^{-1} (mit Schulter bei 1960 cm^{-1}) sowie schwache $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2040 und 2000 cm^{-1} beobachten. (Die beiden schwachen Banden treten im anschliessend isolierten Produkt nicht mehr auf; sie weisen auf die intermediäre Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ hin.)

Beim Abkühlen der Reaktionslösung auf -30°C scheidet sich ein rotes mikrokristallines Pulver ab, das nach der Umkristallisation aus CH_2Cl_2 als analysenreines $[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ charakterisiert wurde. Dieses Produkt weist wie das Isomerengemisch von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dpttd})]$ im KBr-IR-Spektrum drei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1970 , 1960 und 1955 cm^{-1} auf; der t-Butylbereich im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hat sich zwar gegenüber dem von $[\text{Fe}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ deutlich vereinfacht, besteht aber immer noch aus sechs Signalen (Fig. 2b). Dies zeigt, dass sich bei der Koordination von CO an $[\text{Fe}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ die Zahl der Isomeren zwar verringert, aber immer noch mindestens zwei $[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ -Stereoisomere gebildet haben müssen.

Aus diesem Isomerengemisch konnten durch fraktionierte Kristallisation die meso-Form sowie ein weiteres Diastereomer als Enantiomerenpaar isoliert werden: Eine THF-Lösung des Gemisches wurde dazu unter CO zum Sieden erhitzt, bis zur Sättigung auf etwa ein Drittel des Volumens eingeengt, im Verlauf von 1–2 h langsam erst auf Raumtemperatur und schliesslich auf $+5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Innerhalb von zwei bis drei Tagen kristallisierten grosse stäbchenförmige rote Kristalle der meso-Form aus; nach ihrer Abtrennung schieden sich aus der Mutterlauge beim Abkühlen auf -30°C weitere dunkelrote Kristalle aus, die jedoch zu feinen Warzen zusammengewachsen waren.

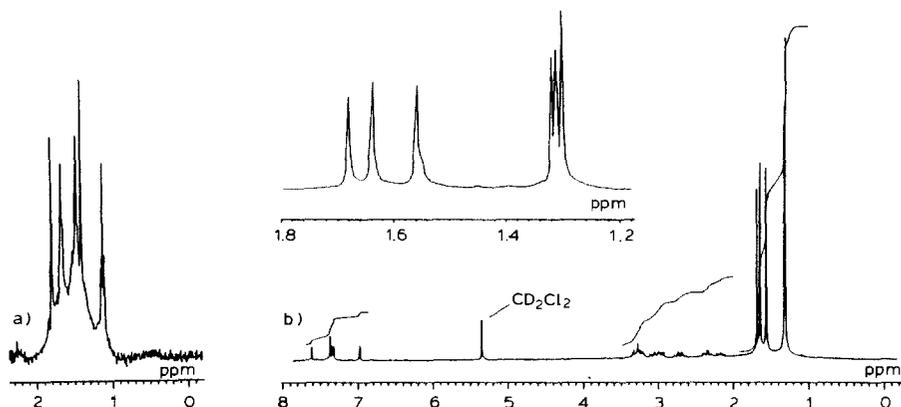
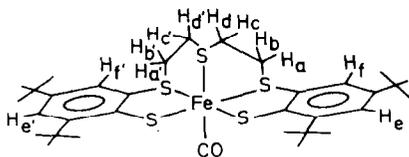


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (a) $[\text{Fe}(\text{'bu}_4\text{-dpttd})]$ in C_6D_6 (t-Butyl-bereich) und (b) dem Isomerengemisch von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{'bu}_4\text{-dpttd})]$ in CD_2Cl_2 .

meso- $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{'bu}_4\text{-dpttd})]$ (IV) weist im KBr-IR-Spektrum nur eine einzige $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1960 cm^{-1} auf; da IV eine Spiegelebene besitzt, werden alle Atome der beiden Molekülhälften paarweise äquivalent. Dies ist im $^1\text{H-NMR}$ -



(IV)

Spektrum besonders deutlich daran zu sehen, dass nur zwei t-Butylsignalen auftreten. Aber auch die vier gleichintensiven Multipletts der $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2)$ -Brücke beweisen durch ihre symmetrische Struktur die paarweise Äquivalenz der acht Protonen aa', bb', cc' und dd'. Entsprechendes gilt für das AB-System der aromatischen Protonen ee' bzw. ff' (Fig. 3).

Das in feinen roten Warzen bei -30°C auskristallisierende zweite Isomer weist im KBr-IR-Spektrum eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1955 cm^{-1} auf; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich neben vier t-Butylsignalen erheblichen komplexere Multiplettstrukturen für die $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2)$ - bzw. aromatischen Protonen (Fig. 4).

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, lassen sich mit vier t-Butylsignalen prinzipiell die Stellungsisomeren **b**, **c** wie auch **d** vereinbaren. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen und Multiplettstrukturen mit denen von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{'bu}_4\text{-dpttd})]$, dessen Röntgenstrukturanalyse die Ligandenanordnung **d** ergab, deutet jedoch auf einen ähnlichen Bau beider Verbindungen hin. In beiden Fällen wird die magnetische Nichtäquivalenz der t-Butylgruppen allein durch die Stellung der C_2H_4 -Gruppen der Thioether-Brücke bewirkt.

Synthese von meso-[Fe(NO)('bu4-dpttd)]PF6 und Diskussion der Bildungsweise aus meso-[Fe(CO)('bu4-dpttd)]

Bei dem Versuch, nach Gl. 4 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{'bu}_4\text{-dpttd})]\text{PF}_6$ zu erhalten, wurden unter

$$[\text{Fe}(\text{'bu}_4\text{-dpttd})] + \text{NOPF}_6 \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{CH}_2\text{Cl}_2} [\text{Fe}(\text{NO})(\text{'bu}_4\text{-dpttd})]\text{PF}_6 \quad (4)$$

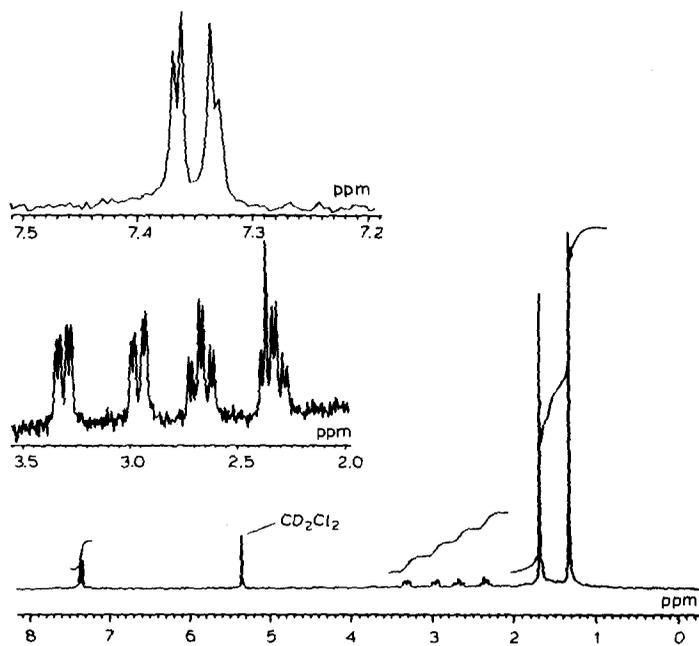


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *meso*- $[\text{Fe}(\text{CO})(t\text{Bu}_4\text{-dpttd})]$ in CD_2Cl_2 .

verschiedenen Reaktionsbedingungen nur uneinheitliche Produkte erhalten. Bei der NOPF_6 -Zugabe lassen sich in Lösung zwar $\nu(\text{NO})$ -Banden bei 1875 sowie 1830 cm^{-1} beobachten, anschliessend konnten jedoch keine elementaranalytisch reinen $[\text{Fe}(\text{NO})(t\text{Bu}_4\text{-dpttd})]$ -Komplexe isoliert werden. Eine während der NOPF_6 -Zugabe

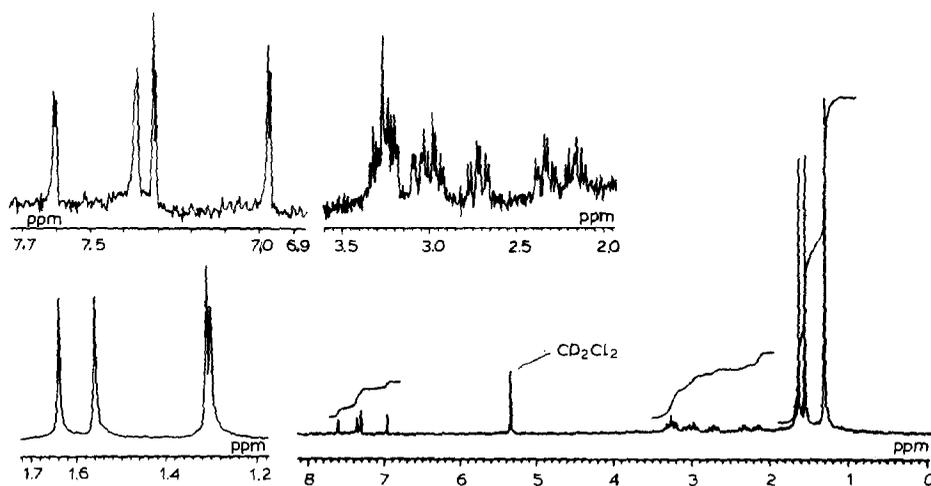
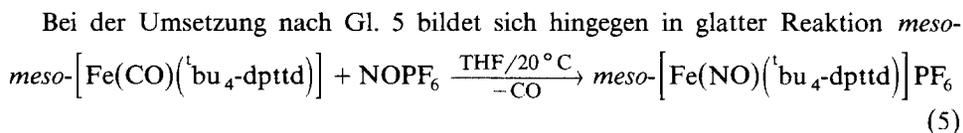


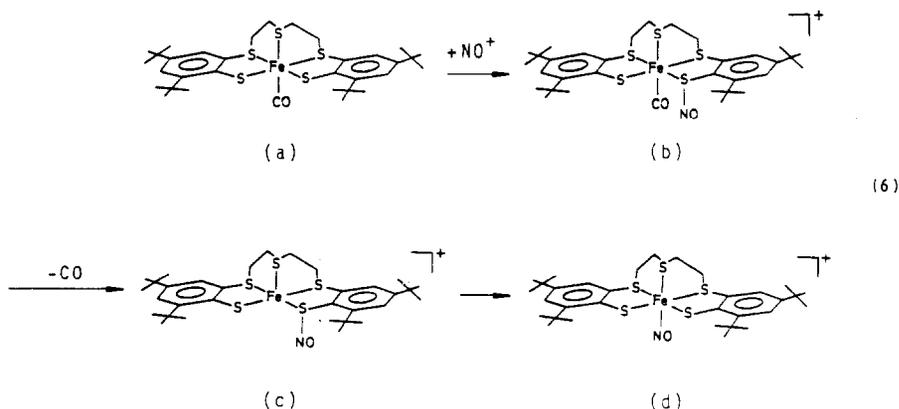
Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des zweiten kristallinen Isomeren von $[\text{Fe}(\text{CO})(t\text{Bu}_4\text{-dpttd})]$ in CD_2Cl_2 .

ausfallende gelblichweisse Substanz wies gleichzeitig auf Oxidation des Liganden hin.



$[\text{Fe}(\text{NO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]\text{PF}_6$. Die rote Lösung von *meso*- $[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ färbt sich bei der NOPF_6 -Zugabe unter rascher Gasentwicklung tiefgrün und weist dann im IR-Spektrum im Bereich von $2200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ neben einer schwachen Absorption bei 1725 cm^{-1} eine intensive $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1875 cm^{-1} auf. *meso*- $[\text{Fe}(\text{NO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]\text{PF}_6$ kristallisiert in gelbgrünen Nadeln und besitzt ein ähnliches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie *meso*- $[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$; die geringfügig anderen chemischen $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen dürften auf die Ladung des Kations zurückzuführen sein.

Die rasche CO-Substitution durch NO^+ unter gleichzeitigem Konfigurationserhalt ist überraschend und lässt sich nicht mit einem einfachen dissoziativen Mechanismus vereinbaren. *meso*- $[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ enthält ein koordinativ gesättigtes Eisenzentrum, das zusätzlich durch die *t*-Butyl-Gruppen sterisch abgeschirmt ist; die Fe-CO-Bindung ist thermisch so stabil, dass $[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ längere Zeit in siedendem THF erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Für die Bildung des NO-Komplexes soll daher ein Mechanismus zur Diskussion gestellt werden, nach dem gemäss Gl. 6 das NO^+ -Ion primär die Lewis-basischen Thiolat-Atome angreift und "thionitrosyliert" [10], anschliessend eine durch die positive Ladung in (b) erleichterte CO-Abspaltung erfolgt und schliesslich die Wanderung der NO-Gruppe vom Thiolat-Atom zum Fe-Zentrum (c \rightarrow d) den NO-Komplex liefert.



Möglicherweise verhindert bei einem solchen Reaktionsablauf der elektronenziehende CO-Ligand eine Oxidation des $^t\text{bu}_4\text{-dpttd}$ -Liganden durch das angreifende NO^+ -Ion.

Synthese von $[\text{Mo}=\text{O}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ und Isolierung des *meso*-Isomeren

Das kürzlich von uns berichtete $[\text{Mo}(=\text{O})\text{dpttd}]$ [11] erwies sich als so schwerlöslich, dass keinerlei Reaktion in homogener Phase damit durchgeführt

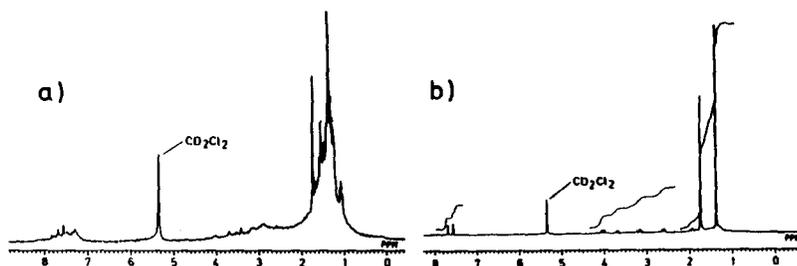
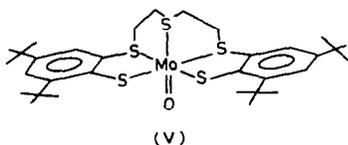


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (a) Isomerengemisch von $[\text{Mo}=\text{O}(\text{tBu}_4\text{-dpttd})]$ und (b) *meso*- $[\text{Mo}=\text{O}(\text{tBu}_4\text{-dpttd})]$.

werden konnte. Das sich analog nach Gl. 7 bildende $[\text{Mo}=\text{O}(\text{tBu}_4\text{-dpttd})]$ ist $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2] + \text{tBu}_4\text{-dpttd-H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-4\text{HCl}]{\text{THF}/20^\circ\text{C}} [\text{Mo}=\text{O}(\text{tBu}_4\text{-dpttd})]$ (7)

hingegen sehr gut löslich. Es wurde aus der klaren schwarzbraunen Lösung als braunviolett Pulver isoliert und elementaranalytisch, IR- sowie massenspektroskopisch charakterisiert. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge fällt es dabei als Isomerengemisch an (Fig. 5). Durch fraktionierte Kristallisation aus THF bei -30°C gelang es, daraus die *meso*-Form V in braunvioletten Kristallen abzutrennen. Wie *meso*- $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{tBu}_4\text{-dpttd})]$ weist V im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur

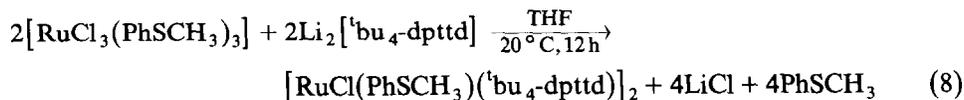


zwei scharfe *t*-Butylsignale sowie praktisch identische $(\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4)$ - und aromatische Protonensignale auf.

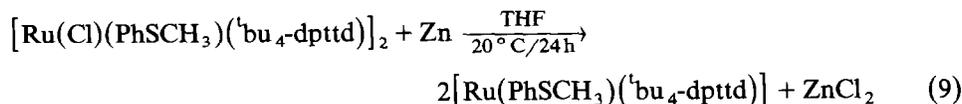
Synthese von Ruthenium- $(\text{tBu}_4\text{-dpttd})$ -Komplexen

$[\text{Ru}(\text{tBu}_4\text{-dpttd})]$ -Komplexe mit den Koliganden L (L = PhSCH_3 , NO) wurden zwar in analysenreiner Form, aber bislang nur als Isomerengemische erhalten.

Bei der Umsetzung nach Gl. 8 bildet sich eine tiefgrüne Lösung, aus der sich ein



schwarzgrünes, mikrokristallines Pulver isolieren lässt. Die Elementaranalysen und der Diamagnetismus der Substanz lassen sich mit dem zweikernigen Komplex $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{PhSCH}_3)(\text{tBu}_4\text{-dpttd})]_2$ vereinbaren; die zahlreichen, nicht aufgelösten Tertiärbutyl-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weisen wieder auf ein Gemisch verschiedener Isomere hin, dessen Trennung bislang nicht möglich war. Die Verbindung lässt sich jedoch nach Gl. 9 reduzieren, wobei der Cl-freie Ru^{II} -Komp-



lex $[\text{Ru}(\text{PhSCH}_3)(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ in analysenreinen, schwarzen Mikrokristallen erhalten wird. Das Signalmuster im Tertiärbutylbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zeigt, dass auch dieser Komplex nur als Isomergemisch anfällt. $[\text{Ru}(\text{PhSCH}_3)(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ erwies sich als substitutionsinert; mit CO wird z.B. kein CO-Komplex erhalten.

Bei der Umsetzung nach Gl. 10 bildet sich $[\text{Ru}(\text{NO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]\text{PF}_6$, das als

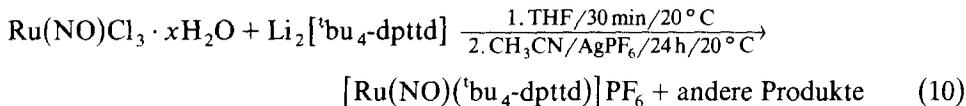


TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER EISEN-, RUTHENIUM- UND MOLYBDÄN- $(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})$ -KOMPLEXE

Komplex	$^1\text{H-NMR}$ (ppm), rel. TMS	IR-KBr (cm^{-1})	M^+ (m/e) ^d
$[\text{Fe}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ (Isomergemisch)	7.80–7.10 (m, $\text{C}_6\text{H}_2, 4$) ^a 3.85–2.10 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 8$) 2.00–0.95 (m, $\text{C}_4\text{H}_9, 36$)	–	649
$[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ (Isomergemisch)	7.61, 7.37 } 7.33, 7.31 } (d, $\text{C}_6\text{H}_2, 4$) ^b 6.97 } 3.35–2.10 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 8$) 1.68, 1.64 } 1.56, 1.32 } (s, $\text{C}_4\text{H}_9, 36$) 1.31, 1.30 }	$\nu(\text{CO})$ { 1970 1960 1955	677
<i>meso</i> - $[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$	7.37, 7.33 (d, $\text{C}_6\text{H}_2, 4$) ^b 3.35–2.25 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 8$) 1.68, 1.32 (s, $\text{C}_4\text{H}_9, 36$)	$\nu(\text{CO})$ 1960	677
$[\text{Fe}(\text{CO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ (2. Isomer)	7.61, 7.37 } 7.31, 6.97 } (d, $\text{C}_6\text{H}_2, 4$) ^b 3.35–2.10 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 8$) 1.64, 1.56 } 1.31, 1.30 } (s, $\text{C}_4\text{H}_9, 36$)	$\nu(\text{CO})$ 1955	677
$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$	7.10 (m, $\text{C}_6\text{H}_2, 4$) ^a 6.95, 6.70 (m, $\text{C}_6\text{H}_5, 15$) 3.50–1.90 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 8$) 1.70, 1.60 } 1.20, 1.10 } (s, $\text{C}_4\text{H}_9, 36$)	–	956
<i>meso</i> - $[\text{Fe}(\text{NO})(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]\text{PF}_6$	7.55, 7.47 (s, $\text{C}_6\text{H}_2, 4$) ^b 3.58–3.20 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 8$) 1.65, 1.35 (s, $\text{C}_4\text{H}_9, 36$)	$\nu(\text{NO})$ 1875	–
$[\text{Mo}=\text{O}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ (Isomergemisch)	7.95–7.10 (m, $\text{C}_6\text{H}_2, 4$) ^b 4.10–1.85 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 8$) 1.75–0.70 (m, $\text{C}_4\text{H}_9, 36$)	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 925	707 (⁹⁸ Mo)
<i>meso</i> - $[\text{Mo}=\text{O}(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$	7.70, 7.57 (d, $\text{C}_6\text{H}_2, 4$) ^b 4.10–1.90 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 8$) 1.75, 1.39 (s, $\text{C}_4\text{H}_9, 36$)	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 925	707 (⁹⁸ Mo)

^a In C_6D_6 . ^b In CD_2Cl_2 . ^c (m = Multiplett, d = Dublett, s = Singulett, rel. Intensität). ^d Felddesorption.

mikrokristallines rotbraunes Pulver isoliert wurde. Es ist gut löslich in Aceton, CH_3CN , CH_2Cl_2 und THF und weist im KBr-IR-Spektrum neben den typischen Absorptionen des ${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd}$ -Liganden eine intensive $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1860 cm^{-1} sowie die $\nu(\text{PF})$ -Bande bei 840 cm^{-1} auf. Das ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit einem breiten nicht aufgelösten Tertiärbutyl-Signal zeigt jedoch, dass auch diese Verbindung nur als Isomerengemisch anfällt. In Tab. 4 sind ausgewählte spektroskopische Daten der synthetisierten Komplexe zusammengefasst.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln in Schlenkgefäßen durchgeführt und soweit möglich IR-spektroskopisch verfolgt; Lösungsmittelabsorptionen wurden dabei kompensiert. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: Zeiss IR-Spektrometer IMR 16; JEOL FT-NMR-Spektrometer JNM-GX270, JEOL-NMR-Spektrometer JNM PMX 60, Varian MAT 212 Massenspektrometer. Die Ausgangsverbindungen ${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd-H}_2$ [4], $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dpttd})]$ [3], $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ [12], $[\text{RuCl}_3(\text{PhSCH}_3)_3]$ [13] und $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ [14] wurden nach loc. cit. dargestellt.

Kristallzucht von *meso*- $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dpttd})]$

Eine Suspension von 2.0 g des Isomerengemisches von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dpttd})]$ in 20 ml DMF wird 10–15 min auf etwa 150°C erhitzt und heiss filtriert. Das Filtrat wird auf $+5^\circ\text{C}$ abgekühlt, bei dieser Temperatur 2 d gehalten und anschliessend vorsichtig mit 60 ml Methanol überschichtet. Nach etwa 4 d beginnt *meso*- $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{dpttd})]$ in dunkelroten, dicken Nadeln am Schlenkrohrboden auszukristallisieren; (das Methanol ist zu diesem Zeitpunkt noch deutlich als farblose, überstehende Phase erkennbar). Die überstehende Lösung wird abpipettiert. Für die Röntgenstrukturanalyse wird ein Kristall ohne Trocknung in eine Glaskapillare eingeschmolzen.

Synthesen

$[\text{Fe}({}^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$

740 mg (1.2 mmol) ${}^t\text{bu}_4\text{-dpttd-H}_2$ in 10 ml THF werden mit 134 mg (2.5 mmol) NaOCH_3 in 2 ml Methanol versetzt, 5 min bei 20°C gerührt und dann zur Trockene abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml THF gelöst und in eine Suspension von 247 mg (1.2 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml THF getropft. Die trübe, rotbraune Lösung wird filtriert und auf ca. 8 ml eingeengt; bei -30°C fallen im Verlaufe von 3–4 d schwarze Kristalle aus, die abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen werden. Anschliessende Trocknung im HV liefert durch Verwitterung der Kristalle ein schwarzes Pulver. Ausbeute: 515 mg (64% d. Th.) Elementaranalyse: Gef.: C, 59.23; H, 7.45. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{FeS}_5$ (648.9) ber.: C, 59.32; H, 7.47%.

$[\text{Fe}(\text{CO})({}^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ (Isomerengemisch)

In eine Lösung von 2.24 (3.5 mmol) $[\text{Fe}({}^t\text{bu}_4\text{-dpttd})]$ in 20 ml THF wird 2 h CO eingeleitet, wobei etwa die Hälfte des THF verblasen wird. Beim Kühlen auf

– 30 °C fällt ein mikrokristallines rotes Pulver aus, das abfiltriert, mit wenig kaltem THF gewaschen und aus CH₂Cl₂ (20 °C / – 30 °C) umkristallisiert wird. Ausbeute: 1.42 g (61% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 58.54; H, 7.16. C₃₃H₄₈FeOS₅ (677.0) ber.: C, 58.55; H, 7.16%.

Isomerentrennung von [Fe(CO)(^tbu₄-dpttd)]

Eine Lösung von 1.42 g (2.0 mmol) des Isomerengemisches von [Fe(CO)(^tbu₄-dpttd)] in 20 ml THF wird unter Einleiten von CO zum Sieden erhitzt und auf ca. 1/3 des Volumens eingengt. Man kühlt im Laufe von 1–2 h langsam auf 20 °C, dann auf +5 °C ab. Innerhalb von 2–3 d kristallisieren grosse stäbchenförmige rote Kristalle von *meso*-[Fe(CO)(^tbu₄-dpttd)] aus, die abfiltriert und 1 d im HV getrocknet werden. Ausbeute: 483 mg (34% d. Th.).

Kühlen des Filtrats auf – 30 °C führt zum Auskristallisieren dunkelroter Warzen, die abfiltriert und 1 d im HV getrocknet werden. Ausbeute: 170 mg (12% d. Th.).

meso-[Fe(NO)(^tbu₄-dpttd)]PF₆

150 mg (0.2 mmol) *meso*-[Fe(CO)(^tbu₄-dpttd)] werden in 10 ml THF gelöst und mit 39 mg (0.2 mmol) NOPF₆ versetzt. Man filtriert die dunkelgrüne Lösung, verschliesst das Schlenkrohr mit einem Gummistopfen und lässt bei 20 °C das Lösungsmittel in den Stopfen diffundieren; die sich abscheidenden gelbgrünen Nadeln werden abfiltriert, mit 5 ml Methanol gewaschen und 1 d im HV getrocknet. Ausbeute: 89 mg (49% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.64; H, 5.92; N, 1.69. C₃₂H₄₈F₆FeNOPS₅ (823.9) ber.: C, 46.64; H, 5.88; N, 1.70%.

[Mo=O(^tbu₄-dpttd)] (Isomerengemisch und Isolierung des meso-Isomeren)

555 mg (1.7 mmol) [MoCl₄(CH₃CN)₂] werden in 20 ml THF 1 h bei 20 °C gerührt und dann mit 1.02 g (1.7 mmol) ^tbu₄-dpttd-H₂ in 20 ml THF versetzt. Aus der zunächst dunkelbraunen Suspension entsteht langsam eine violette Lösung; sie wird filtriert und mit 1 ml Wasser 12 h gerührt, wobei sich die Farbe nach rotbraun verändert. Die rotbraune Lösung wird 2 min zum Sieden erhitzt, zur Trockene abgezogen und in wenig THF aufgenommen. Bei – 30 °C fallen braunviolette Kristalle von *meso*-[Mo=O(^tbu₄-dpttd)] aus, die abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und dann 1 d am HV getrocknet werden. Ausbeute: 217 mg (18% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 54.50; H, 6.87. C₃₂H₄₈MoOS₅ (705.0) ber.: C, 54.51; H, 6.88%.

Die Mutterlauge wird nach Abtrennung der braunvioletten Kristalle mit Methanol überschichtet und bei – 30 °C gelagert, wobei das Isomerengemisch von [Mo=O(^tbu₄-dpttd)] als braunviolettes Pulver anfällt; es wird abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und 1 d im HV getrocknet. Ausbeute: 458 mg (38% d. Th. bez. auf [MoCl₄(CH₃CN)₂]). Elementaranalyse: Gef.: C, 54.85; H, 7.17. C₃₂H₄₈MoOS₅ (705.0) ber.: C, 54.51; H, 6.88%.

[RuCl(PhSCH₃)(^tbu₄-dpttd)]₂

605 mg (1 mmol) ^tbu₄-dpttd-H₂ werden in 20 ml THF bei – 78 °C mit 2.0 mmol n-Butyllithium (1.27 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan) versetzt und nach Erwärmen auf 20 °C in eine Lösung von 590 mg (1 mmol) [RuCl₃(PhSCH₃)₃] in 80 ml THF getropft, wobei sich innerhalb von 12 h eine tiefgrüne Lösung bildet. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der viskose

schwarzgrüne Rückstand durch Digerieren mit n-Hexan in ein festes Produkt überführt und anschliessend in CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Lösung wird filtriert und erneut zur Trockne abgezogen, der Rückstand aus THF/Methanol (1/2) bei $20^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Die ausfallenden schwarzgrünen Mikrokristalle werden abfiltriert, mit 2×5 ml Methanol gewaschen und 1 d im HV getrocknet. Ausbeute: 375 mg (43% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 54.89; H, 6.64. $\text{C}_{78}\text{H}_{112}\text{Cl}_2\text{Ru}_2\text{S}_{12}$ (1707.7) ber.: C, 54.86; H, 6.62%.

[Ru(PhSCH₃)(^tbu₄-dpttd)]

1.83 g (1 mmol) $[\text{RuCl}(\text{PhSCH}_3)(^t\text{bu}_4\text{-dpttd})_2]$ werden in 60 ml THF bei 20°C mit 70 mg (1 mmol) Zink-Staub versetzt und 24 h gerührt. Man lässt innerhalb von etwa 2 d das ZnCl_2 aus der rotbraunen Suspension absetzen, filtriert, zieht das Filtrat zur Trockne ab und kristallisiert den schwarzen Rückstand aus Toluol bei $+20^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$ um. Das ausfallende schwarze mikrokristalline Pulver wird abgetrennt, mit kaltem Toluol/Diethylether (1/2) gewaschen und 1 d im HV getrocknet. Ausbeute: 718 mg (41% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 57.38; H, 7.07. $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{RuS}_6$ (818.4) ber.: C, 57.23; H, 6.91%.

[Ru(NO)(^tbu₄-dpttd)]PF₆

820 mg (1.4 mmol) ^tbu₄-dpttd-H₂ werden in 20 ml THF bei -78°C mit 2.8 mmol n-Butyllithium (1.73 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan) versetzt, auf 20°C erwärmt und tropfenweise mit 255 mg (~ 1.4 mmol) $\text{RuCl}_3(\text{NO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml THF versetzt. Nach 30 min Rühren wird das Lösungsmittel abkondensiert, der braunviolette Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und filtriert. Das Filtrat wird erneut zur Trockne abgezogen, der Rückstand in CH_3CN suspendiert und mit 349 mg (1.4 mmol) AgPF_6 24 h gerührt. Filtration der Suspension und Abziehen des Filtrats zur Trockne liefern einen Rückstand, der aus 10 ml CH_2Cl_2 bei $+20^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$ umkristallisiert wird. Die ausfallenden rotbraunen Mikrokristalle werden mit 5 ml Diethylether gewaschen und 1 d im HV getrocknet. Ausbeute: 408 mg (34% d. Th. bez. auf $\text{RuCl}_3(\text{NO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.23; H, 5.60; N, 1.60. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{NOPRuS}_5$ (869.1) ber.: C, 44.22; H, 5.57; N, 1.61%.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung und durch eine Spende $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ der Fa. Degussa AG, Hanau, in grosszügiger Weise unterstützt, wofür wir unseren herzlichen Dank aussprechen.

Literatur

- XXIX. Mitteilung: D. Sellmann, G. Binker, J. Schwarz, F. Knoch, R. Böse, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 323.
- Vgl. hierzu: (a) Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology, A. Müller und B. Krebs (Hrsg.), *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. 5, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1984; (b) S.D. Conradson, B.K. Burgess, W.E. Newton, K.O. Hodgson, J.W. McDonald, J.F. Rubinson, S.F. Gheller, L.E. Mortenson, M.W.W. Adams, P.K. Mascharak, W.A. Armstrong und R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7935; (c) Iron-Sulfur Proteins, T.G. Spiro, (Hrsg.), *Metal Ions in Biology*, Vol. 4, Wiley, New York, 1982.

- 3 D. Sellmann und U. Kleine-Kleffmann, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 307; *ibid.*, 258 (1983) 315.
- 4 D. Sellmann, G. Binker, M. Moll und C.E. Campana, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- 5 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52240, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 D. Sellmann, H.-E. Jonk, H.-R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 171.
- 7 D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger und K.H. Claus, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 961.
- 8 D. Sellmann, E. Böhlen, R. Eberlein, G. Freyberger, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 21.
- 9 (a) S.G. Murray and F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365; (b) K. Wieghardt, K.-J. Küppers und J. Weiss, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3067.
- 10 D.L.H. Williams, *Chem. Soc. Rev.*, 14 (1985) 171.
- 11 D. Sellmann und L. Zapf, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 368.
- 12 J.M. Fletcher, J.L. Jenkins, F.M. Lever, F.S. Martin, A.R. Powell und R. Todd, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 378.
- 13 J. Chatt, G.J. Leigh und A.P. Storace, *J. Chem. Soc. A*, 1380 (1971).
- 14 J.R. Dilworth und R.L. Richards, *Inorg. Synth.*, 20 (1980) 119.