

Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden

LIV *. [Fe(CO)₂(μ -S₄')] als Synthon für den gezielten Aufbau mehrkerniger Heterometall-Schwefel-Zentren mit CO-Bindungsstellen. Synthese, Eigenschaften und Röntgenstrukturanalyse von [Fe(CO)₂(μ -S₄'){M(CO)₅}_n] (*n* = 1: M = Cr, Mo, W; *n* = 2: M = W; S₄'²⁻ = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(2 -)) **

Dieter Sellmann *, Robert Weiß, Falk Knoch und Matthias Moll

Institut für anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1,
D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Februar 1990)

Abstract

Diastereoselective Lewis acid base reactions between [Fe(CO)₂(μ -S₄')] (1) and [M(CO)₅THF] (M = Cr, Mo, W) yield bi- and trinuclear heterometallic complexes [Fe(CO)₂(μ -S₄'){M(CO)₅}] (M = Cr, 2a; Mo, 2b; W, 2c) and [Fe(CO)₂(μ -S₄'){W(CO)₅}₂] (3) respectively. 2a also is formed by the reaction of Li₂[μ -S₄']{Cr(CO)₄}₂] with FeCl₂ · 4H₂O. X-Ray structure analyses of 2a and 3 show the M(CO)₅ fragments to coordinate the thiolato-S atoms of [Fe(CO)₂(μ -S₄')] in an *exo* manner. The NMR spectra reveal this configuration is preserved in solution.

Zusammenfassung

Diastereoselektive Lewis-Säure-Base Reaktionen zwischen [Fe(CO)₂(μ -S₄')] (1) und [M(CO)₅THF] (M = Cr, Mo, W) ergeben die zwei- und dreikernigen Heterometallkomplexe [Fe(CO)₂(μ -S₄'){M(CO)₅}] (M = Cr, 2a; Mo; 2b; W, 2c) und [Fe(CO)₂(μ -S₄'){W(CO)₅}₂] (3). 2a bildet sich auch bei der Reaktion von Li₂[μ -S₄']{Cr(CO)₄}₂] mit FeCl₂ · 4H₂O. Röntgenstrukturanalysen von 2a und 3 zeigen, daß die [M(CO)₅]-Fragmente *exo*-ständig an die Thiolat-S Atome von [Fe(CO)₂-

* LIII. Mitteilung s. Ref. 1.

** Herrn Professor Dr. Dr. h.c. H. Behrens zum 75. Geburtstag gewidmet.

($'S_4'$) (1) koordinieren. Aus den NMR-Spektren folgt, daß diese Konfiguration auch in Lösung vorliegt.

Einleitung

Mehrkernige Eisen-Eisen- [2] oder Eisen-Molybdän-Komplexe mit schwefeldominierten Koordinationssphären sind aufgrund zahlreicher Befunde als die aktiven Zentren vieler Oxidoreduktasen, z.B. Nitrogenasen [3], anzunehmen. Als Schwefelliganden der Metalle fungieren dabei wahrscheinlich Sulfidionen sowie Thiolat- und Thioethergruppen der Peptidbausteine Cystein und Methionin. Substratumwandlungen, wie z.B. die Reduktion von N_2 zu NH_3 , erfordern die Koordination bzw. Aktivierung von N_2 , die Übertragung mehrerer Elektronen und Protonentransfer auf den N_2 -Liganden. Die Annahme liegt nahe, daß der Ablauf solch verschiedenartiger Elementarreaktionen durch Mehrmetallzentren und kooperative Reaktivität der einzelnen Metalle erleichtert wird. Aufgrund der fehlenden Symmetrie des umhüllenden Proteins müssen die Metalle der Enzymzentren außerdem chirotop sein [4], selbst wenn sie Bestandteil hochsymmetrischer Cluster sind und Reaktionen achiraler Moleküle katalysieren.

Vielkernigkeit ist ein typisches Merkmal für Metallkomplexe mit Thiolat- und Sulfid-Liganden [5], die Metalle in solchen Komplexen weisen jedoch üblicherweise keinen freien Stellen für die Koordination kleiner Moleküle wie z.B. N_2 oder CO auf. Komplexe, die in dieser Hinsicht strukturelle und gleichzeitig reaktive Modellfunktionen für Nitrogenasezentren erfüllen, also mehrkernig und chiral sind, Schwefelliganden enthalten und N_2 -Aktivierung sowie -Reduktion ermöglichen, sind daher bislang unbekannt.

Auf der Suche nach solchen Modellkomplexen haben wir versucht, $[Fe(CO)_2('S_4')]$ als Synthone für den Aufbau mehrkerniger Komplexe einzusetzen. $[Fe(CO)_2('S_4')]$ ist chiral, besitzt am Eisenzentrum CO-Bindungsstellen und weist außerdem in den Thiolatdonatoren lewisbasische Zentren auf, die geeignet sind, die Anlagerung weiterer Metallzentren zu ermöglichen. Dies wurde kürzlich durch die Dimerisierung von $[Fe(CO)('S_4')]$ -Fragmenten zu $[Fe(CO)(\mu-'S_4')]_2$ bewiesen [6]. Wir haben deshalb jetzt die Reaktion von $[Fe(CO)_2('S_4')]$ mit $[M(CO)_5]$ -Fragmenten ($M = Cr, Mo, W$) untersucht und dabei zwei- sowie dreikernige Komplexe erhalten, über die wir hier berichten möchten.

Ergebnisse und Diskussion

Stereoisomerie von $[Fe(CO)_2(\mu-'S_4')\{M(CO)_5\}_n]$ -Komplexen, ($M = Cr, Mo, W$; $n = 1, 2$)

Bei der Anlagerung eines $[M(CO)_5]$ -Fragmentes an die Thiolat-S Atome von $[Fe(CO)_2('S_4')]$, **1**, (Fig. 1a) ist theoretisch die Bildung von 2 zueinander diastereomeren Enantiomerenpaaren, also insgesamt 4 Stereoisomeren, zu erwarten. **1** besitzt C_2 -Symmetrie und ist chiral. Im $[Fe('S_4')]$ -Gerüst ist durch die $C_6H_4S_2$ -Einheiten die Konformation der C_2H_4 -Brücke des $'S_4'$ -Liganden fixiert, d.h. die Thioether-S Atome des $'S_4'$ -Liganden können nicht invertieren. Dies hat zur Folge, daß die freien Elektronenpaare der sp^3 hybridisierten Thiolatome räumlich unterschiedlich orientiert und entweder *exo*- oder *endo*-ständig bezüglich des

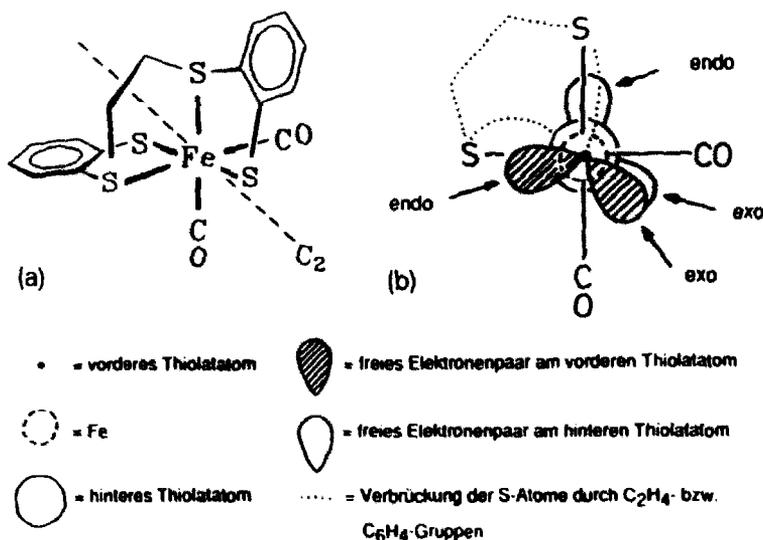
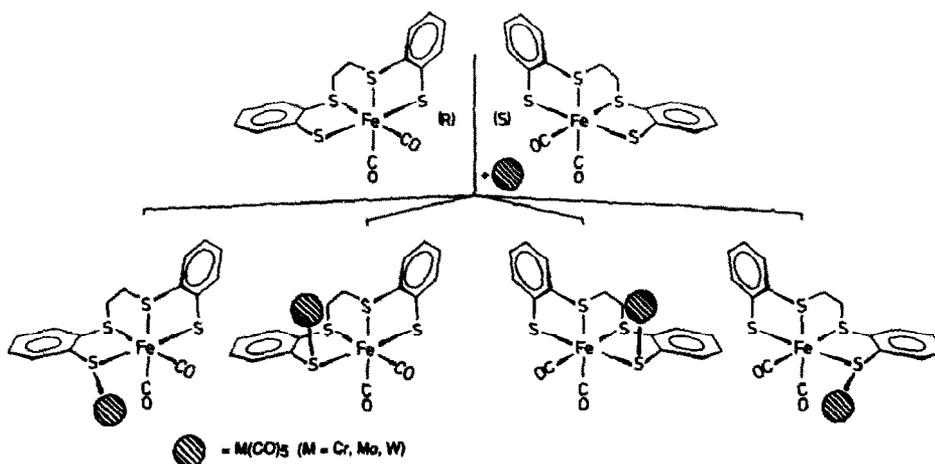


Fig. 1. (a) S -[Fe(CO)₂(μ-S₄)]_S-1; (b) modifizierte Newman-Projektion von S-1, entlang der S-(Thiolat)-Fe-S-(Thiolat)-Achse.

[Fe(μ-S₄)]-Gerüsten sind. Figur 1b verdeutlicht dies anhand einer modifizierten Newman Projektion des *S*-Enantiomers von 1 [7*]. Aus Fig. 1 ist auch zu ersehen, daß die *exo*-Elektronenpaare an den beiden Thiolatomen in dieselbe Richtung zeigen und somit verdeckt (eclipsed), die *endo*-Paare hingegen gestaffelt (staggered) angeordnet sind.

Die bei Koordination eines (M(CO)₅]-Fragments an das *R/S*-Racemat von 1 somit möglichen 4 Stereoisomere sind in Schema 1 wiedergegeben.

Bei der Koordination von [M(CO)₅]-Fragmenten an beide *trans*-Thiolatome von 1 unter Bildung von [Fe(CO)₂(μ-S₄')(M(CO)₅)₂] sind entsprechend drei



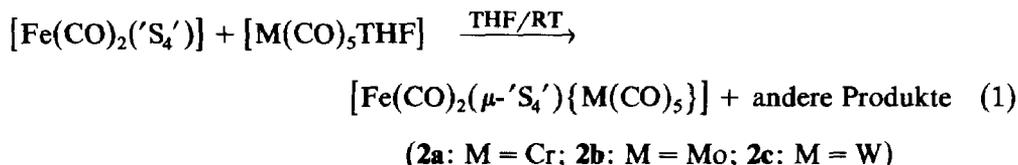
Schema 1. Stereoisomere von [Fe(CO)₂(μ-S₄')(M(CO)₅)].

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Enantiomerenpaare bzw. sechs Isomere möglich, weil die Anlagerung in *exo/exo*-, *endo/endo*-, bzw. *exo/endo*-Stellung erfolgen kann. Wie aus Fig. 1b bzw. Schema 1 weiterhin zu erkennen ist, sind bei einer *endo*-Koordination sterische Behinderungen zu erwarten, sodaß sowohl bei Zweikern- wie auch bei Dreikernkomplexen die *exo*- bzw. *exo/exo*-Koordination bevorzugt sein dürfte. Diese Erwartungen wurden röntgenographisch bestätigt.

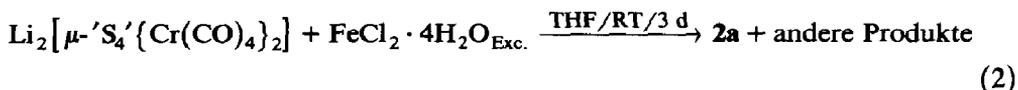
Synthese und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{M}(\text{CO})_5\}_n]$ ($n = 1, \text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n = 2, \text{M} = \text{W}$)

Die zweikernigen Komplexe wurden gemäss Gl. 1 erhalten:



Um den Ablauf der Reaktion bzw. die Koordination der $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Fragmente an 1 zu erreichen, war es notwendig, das als Donor konkurrierende Lösungsmittel THF vollständig abzukondensieren. Umkristallisation der Rohprodukte aus CH_2Cl_2 lieferte die Zielkomplexe in Form dunkelroter Kristalle. Aus den Mutterlaugen wurden jeweils weitere hellbraune CO-Komplexe isoliert. Sie wurden bisher zwar noch nicht vollständig charakterisiert, besitzen aber wahrscheinlich vierkernige Strukturen.

In einer überraschenden Reaktion wurde 2a auch bei der Umsetzung nach Gl. 2 erhalten.

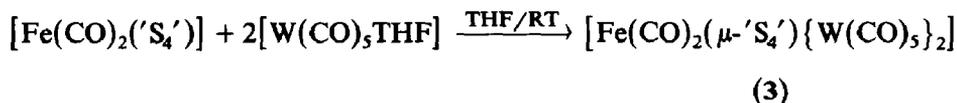


Mit dieser Umsetzung hatten wir versucht, den zu $[\mu\text{-}'\text{S}_4'\{\text{M}(\text{CO})_3\}_2]$, (M = Mo, W) [8], analogen Chrom-Komplex zu synthetisieren. Im Gegensatz zu den Mo- und W-Komplexen konnten wir jedoch keine Oxidation der M^0 -Zentren durch Fe^{2+} -Ionen, sondern vielmehr die Übertragung von CO- und S_4' -Liganden auf das Fe^{2+} -Zentrum and die Bildung von 2a beobachten. 2a wird aber nur in geringer Ausbeute von 13% erhalten; daneben entstehen andere, bislang nicht näher identifizierte CO-Komplexe, die in der Reaktionslösung IR-spektroskopisch beobachtet wurden.

2a-c sind mäßig löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, CH_3CN sowie DMSO und unlöslich in weniger polaren Lösungsmitteln. Sie zersetzen sich langsam in allen Lösungsmitteln. Als Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukte konnten $[\text{M}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')]$ sowie $[\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-}'\text{S}_4')]_2$ IR- und ^{13}C -NMR spektroskopisch nachgewiesen werden. Die durch Dissoziation der Ausgangskomplexe primär entstehenden 1 und $[\text{M}(\text{CO})_5\text{Solvens}]$, dürften sich anschließend in bekannter Weise zu $[\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-}'\text{S}_4')]_2$ [6] und $[\text{M}(\text{CO})_6]$ zersetzen.

Die erfolgreichen Synthesen von 2a-c veranlaßten uns zu versuchen, durch Änderung der Stöchiometrie gezielt auch drei- und eventuell höherkernige Komplexe zu erhalten. Von Interesse war dabei, ob überhaupt beide Thiolat-S-Atome von 1 zur Koordination an $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Fragmente fähig sind, und welche Konforma-

tion die resultierenden Komplexe besitzen. Bei der Umsetzung nach Gl. 3 erhielten wir das dreikernige **3**. Bei analogen Umsetzungen mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ bzw. $[\text{Mo}$



+ andere Produkte (3)

$(\text{CO})_5\text{-THF}]$ ließen sich trotz der Stöchiometrie von 1 : 2 nur die zweikernigen **2a** und **2b** isolieren und zweifelsfrei charakterisieren. In allen drei Fällen wurden allerdings neben **2a**, **2b** sowie **3** auch hier hellbraune CO-Komplexe erhalten, die die gleichen Eigenschaften besaßen wie die Nebenprodukte, die bei den Umsetzungen nach Gl. 1 angefallen waren. **3** weist ein ähnliches Lösungsverhalten und eine vergleichbare Stabilität in Lösung wie **2a-c** auf.

Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **3**

2a und **3** kristallisieren aus CH_2Cl_2 als Solvate aus. Figur 2 zeigt die Molekülstruktur von **2a** · CH_2Cl_2 , in Tab. 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt. Sowohl das Fe- wie auch das Cr-Atom von **2a** sind pseudo-oktaedrisch koordiniert. Das Chromatom hat fünf C-Atome und ein S-Atom als nächste Nachbarn, das Fe-Atom ist von zwei C- und vier S-Atomen umgeben. Wie in den verwandten und strukturell charakterisierten Verbindungen $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_4')]$ [**6b**], $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bu}'\text{S}_4')]$ ($\text{bu}'\text{S}_4'^{2-}$ = Tetra(tertiärbutyl)-2.3.8.9-Dibenzo-1.4.7.10-tetrathiadecan(2-)) [**9**] und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{tt}\text{d})]$ (ttd^{2-} = 1.4.7.10-Tetrathiadecan(2-)) [**10**] sind

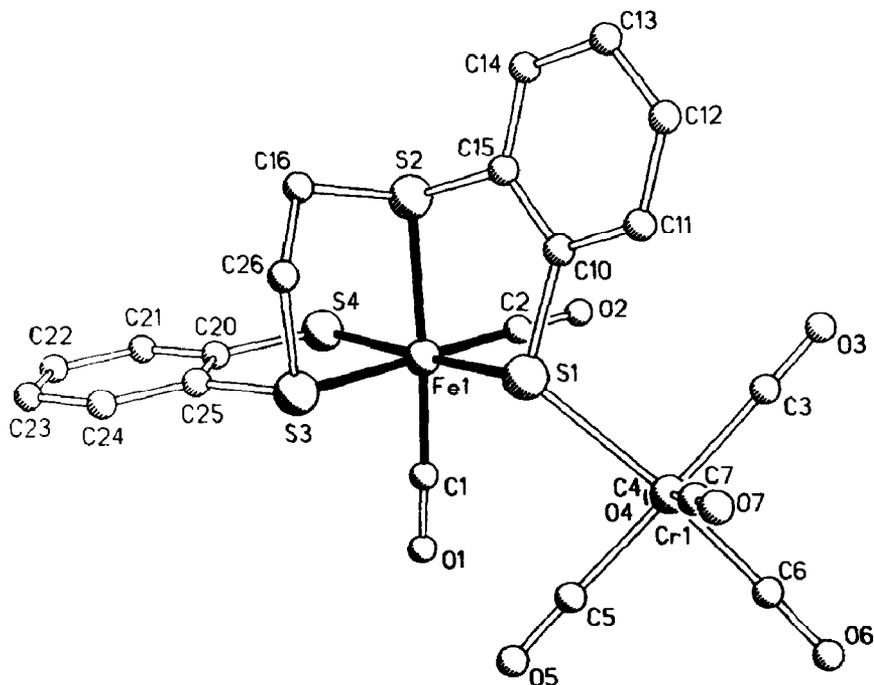


Fig. 2. Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-S}_4')][\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (ohne H-Atome und CH_2Cl_2).

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **2a**·CH₂Cl₂

Abstände		Winkel	
Cr(1)–Fe(1)	416.9(1)	C(3)–Cr(1)–S(1)	93.6(2)
Cr(1)–S(1)	246.5(2)	C(4)–Cr(1)–S(1)	94.7(2)
Fe(1)–C(2)	177.3(7)	C(5)–Cr(1)–S(1)	85.3(2)
Fe(1)–C(1)	178.5(7)	C(6)–Cr(1)–S(1)	173.9(2)
Fe(1)–S(4)	229.8(2)	C(7)–Cr(1)–S(1)	90.4(2)
Fe(1)–S(3)	227.9(2)	S(2)–Fe(1)–S(1)	88.5(1)
Fe(1)–S(2)	228.4(2)	S(3)–Fe(1)–S(1)	85.8(1)
Fe(1)–S(1)	231.0(2)	S(3)–Fe(1)–S(2)	90.3(1)
Cr(1)–C(7)	192.4(7)	S(4)–Fe(1)–S(1)	173.5(1)
Cr(1)–C(6)	183.3(6)	S(4)–Fe(1)–S(2)	87.1(1)
Cr(1)–C(5)	190.8(7)	S(4)–Fe(1)–S(3)	89.4(1)
Cr(1)–C(4)	191.3(7)	C(1)–Fe(1)–S(1)	96.3(2)
Cr(1)–C(3)	191.7(7)	Fe(1)–S(1)–Cr(1)	121.6(1)
		C(10)–S(1)–Cr(1)	114.5(2)
		C(10)–S(1)–Fe(1)	103.6(2)

auch in **2a** die CO-Liganden am Fe-Zentrum *cis*- und die Thiolat-S Atome (S(1) und S(4)) des 'S₄'-Liganden *trans*-ständig. Die Fe- und Cr-Atome sind über ein Thiolat-S Atom so miteinander verbrückt, daß die oben diskutierte *exo*-Form resultiert. Das gesamte Koordinationspolyeder von **2a** kann als zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpfte Oktaeder betrachtet werden. Durch die Koordination einer [Cr(CO)₅]-Einheit wird die im [Fe(CO)₂('S₄')]-Molekül ursprünglich vorhandene C₂-Achse aufgehoben, sodaß **2a** nur noch C₁-Symmetrie besitzt. Die Erniedrigung der Symmetrie hat zur Folge, daß das Fe-Zentrum in **2a** prostereogen wird [4].

Wie ein Vergleich der Molekülstrukturen von **1** und **2a** zeigt, werden durch die [Cr(CO)₅]-Koordination die Abstände und Winkel in **1** nur wenig verändert, sodaß z.B. sogar die Fe–S(1)-Bindung mit dem Brückenthioat-S Atom nur um 1.2(3) pm länger ist als der Fe–S(4) Abstand. Letzterer ist mit 229.8(2) pm praktisch gleich gross wie die korrespondierenden Abstände in **1** (229.0(3) pm). Wie in **1** sind die mittleren Fe–S(Thioat) Abstände in **2a** mit 230.4(2) pm geringfügig größer als die mittleren Fe–S(Thioether) Abstände (228.1(2) pm). Der große Fe–Cr-Abstand von 416.9 (1) pm sowie die 18e⁻-Regel schließen eine direkte Fe–Cr Wechselwirkung aus. Gleiches wie für die Abstände gilt auch für die Winkel, die in **1** und **2a** praktisch identisch sind und maximal um 6.1° differieren. Von Interesse ist die Cr–S(1)-(Thioat)-Bindungslänge, weil Cr⁰-Schwefel-Bindungen bislang nur in wenigen Fällen bestimmt wurden. Mit 246.5(2) pm liegt der Cr–S(Thioat) Abstand in dem Bereich, der auch für andere Cr⁰-S-Komplexe wie z.B. [Cr(CO)₅(SPMe₃)] (251.0 pm) [11] oder [Cr(CO)₄(EtSC₂H₄SEt)] (241.8 pm) [12] gefunden wurde, für die eine Cr–S Einfachbindung angenommen wird. Er belegt damit, daß in dem von uns kürzlich charakterisierten, fünffach koordinierten und formal 16e⁻-konfigurierten Cr⁰-Komplex [Cr(CO)₃('S₂')]²⁻ ('S₂' = 1,2-Benzoldithioat(2-)) [13] der auffallend kurze mittlere Cr–S(Thioat)-Abstand (229.3 pm) auf eine partielle Cr=S-Doppelbindung zurückzuführen ist.

Wie in **2a** bleibt die Gerüststruktur von **1** auch bei der Koordination von zwei [M(CO)₅]-Fragmenten in **3** praktisch unverändert erhalten. Figur 3 zeigt die Ansicht des Moleküls, in Tab. 2 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

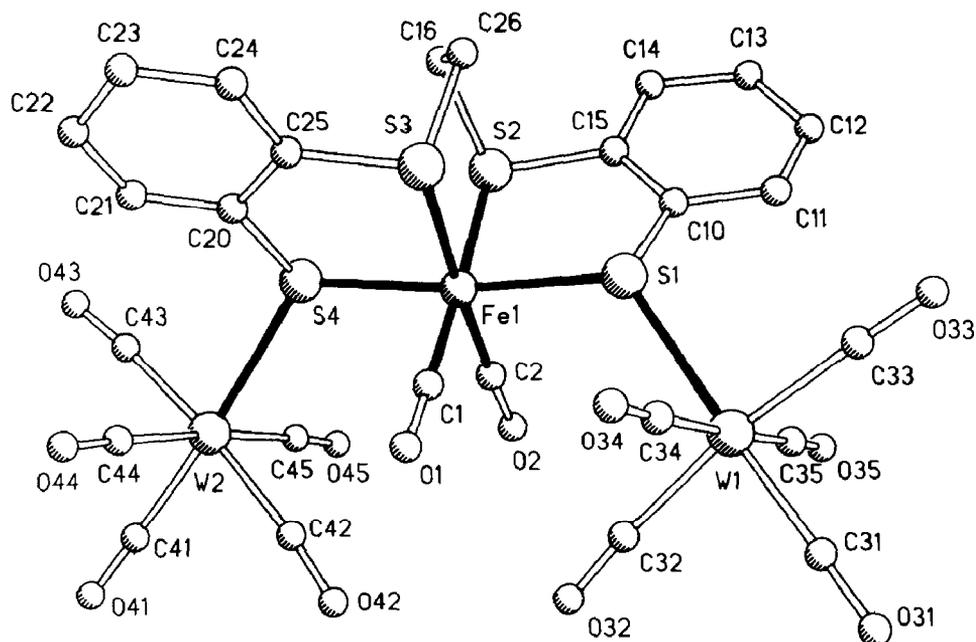


Fig. 3. Molekülstruktur von $3 \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (ohne H-Atome und CH_2Cl_2).

Alle drei Metallzentren von **3** sind pseudooktaedrisch koordiniert. Die $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Einheiten sind *exo*-ständig an die beiden Thiolatatom gebunden, sodaß **3** wie **1** wieder C_2 -Symmetrie besitzt. Die C_2 -Achse liegt dabei wie in **1** auf der Winkelhalbierenden der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe und schneidet den Mittelpunkt der C_2H_4 -Brücke. Wie aus Fig. 3 zu erkennen ist, läßt sich **3** in eine polare und eine unpolare Hälfte teilen. Die Oberfläche der einen Hälfte wird ausschließlich von CH-Bindungen des 'S₄'-Liganden, die der anderen von O-Atomen der CO-Liganden gebildet.

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von $3 \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Abstände		Winkel	
Fe(1)–W(1)	428.7(1)	S(4)–W(2)–C(42)	98.3(4)
Fe(1)–W(2)	427.8(1)	S(4)–W(2)–C(41)	175.0(4)
Fe(1)–C(1)	178.2(14)	S(1)–W(1)–C(31)	173.9(5)
Fe(1)–C(2)	177.9(12)	Fe(1)–S(4)–W(2)	121.5(1)
Fe(1)–S(1)	230.0(3)	C(10)–S(1)–W(1)	117.4(4)
Fe(1)–S(2)	228.3(4)	Fe(1)–S(1)–W(1)	122.5(1)
Fe(1)–S(3)	227.2(4)	Fe(1)–S(1)–C(10)	104.0(4)
Fe(1)–S(4)	230.5(3)	S(2)–Fe(1)–S(4)	87.4(1)
S(1)–C(10)	175.3(12)	S(1)–Fe(1)–S(4)	173.2(1)
S(1)–W(1)	256.7(3)	S(2)–Fe(1)–S(3)	89.4(1)
S(4)–W(2)	259.6(3)	S(1)–Fe(1)–S(3)	86.2(1)
W(1)–C(31)	196.3(16)	S(1)–Fe(1)–S(2)	88.2(1)
W(1)–C(32)	203.1(14)	C(1)–Fe(1)–S(2)	177.3(5)
W(2)–C(41)	197.2(12)	C(2)–Fe(1)–S(1)	91.4(4)
W(2)–C(42)	200.5(15)	C(1)–Fe(1)–S(1)	93.0(4)

Ein darauf zurückzuführendes ungewöhnliches Lösungsverhalten des Komplexes konnte jedoch bislang nicht beobachtet werden.

Die Bindungsabstände in **3** weisen keine Anomalien auf. Die Fe–S(Thiolat)- und Fe–S(Thioether)-Abstände verhalten sich z.B. wie die entsprechenden Abstände in **1** sowie **2a**, betragen zwischen 230.5(3) und 227.2(4) pm und liegen somit in dem für diese Komplexe üblichen Bereich [9]. Im Unterschied zu **2a** sind die Fe–S(μ -Thiolat)-Abstände (230.0(3) bzw. 230.5(3) pm) gleich. Die W–S(Thiolat) Abstände von 259.6(3) und 256.7(3) pm weisen auf W–S Einfachbindungen hin. In dem ebenfalls thiolatverbrückten W(CO)₅-Komplex [CpW(CO)₃(μ -SMe)(W(CO)₅)] [14] beträgt der W–S-Abstand 259.6 pm. Die geringfügig unterschiedlichen W–S Bindungsabstände in **3** sind vermutlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen, da die ¹H-NMR Spektren auf einen symmetrischen Molekülbau schließen lassen. Die Fe–W Abstände (428.7(1) bzw. 427.8(1) pm) und die 18e⁻-Regel schließen auch in **3** direkte Metall–Metall-Bindungen aus.

In den [W(CO)₅]-Einheiten sind die W–C-Abstände *trans* zum Thiolat-S-Atom signifikant kürzer als die *cis* ständigen W–C-Abstände. Dieser Effekt läßt sich auch in den analogen Bindungen in **2a** beobachten und tritt allgemein in [ML(CO)₅]-Komplexen auf, wenn L ein besserer σ -Donor- und schlechterer π -Akzeptor als CO ist [15].

Auch die Bindungswinkel von **1**, **2a** und **3** sind weitgehend ähnlich und weisen keine Besonderheiten auf.

Zusammengefaßt zeigen **2a** und **3** also, daß der Lewisbasecharakter der Thiolatatomene von **1** ausgeprägt genug ist, um mit Metall-Lewisäuren zu reagieren. Die Koordination der Lewisäure erfolgt dabei aus sterischen Gründen an die *exo*-ständigen Elektronenpaare der Thiolatatomene. Dies hat zur Folge, daß, wie in Fig. 4 schematisch dargestellt, die drei Metall- und die sie verbrückenden Thiolat-S Atome in einer Ebene liegen.

Spektroskopische Befunde

2a–c lassen sich im Massenspektrometer unzersetzt ionisieren und in den FD-Massenspektren treten die Molekülionen bei $m/e = 612$ (**2a**), 658 (**2b**) bzw. 744 (**2c**) auf.

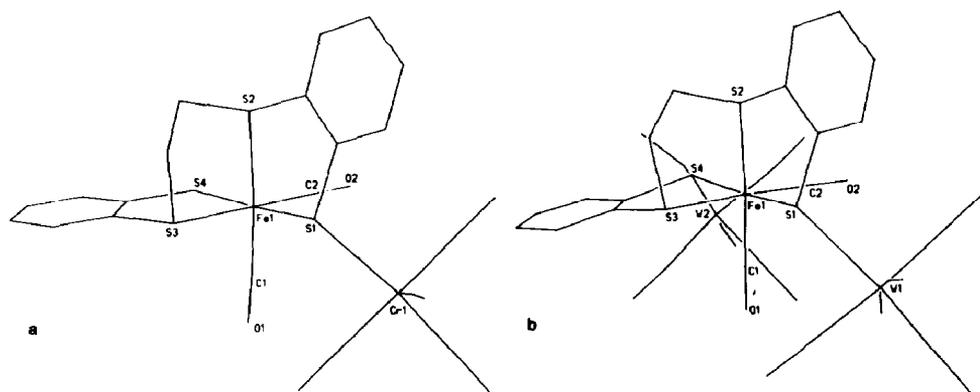


Fig. 4. Schematische Struktur von (a) *exo*-(S)-[Fe(CO)₂(μ -S₄')]{Cr(CO)₅}] (**2a**) und (b) *exo/exo*-(S)-[Fe(CO)₂(μ -S₄')]{W(CO)₅}₂] (**3**).

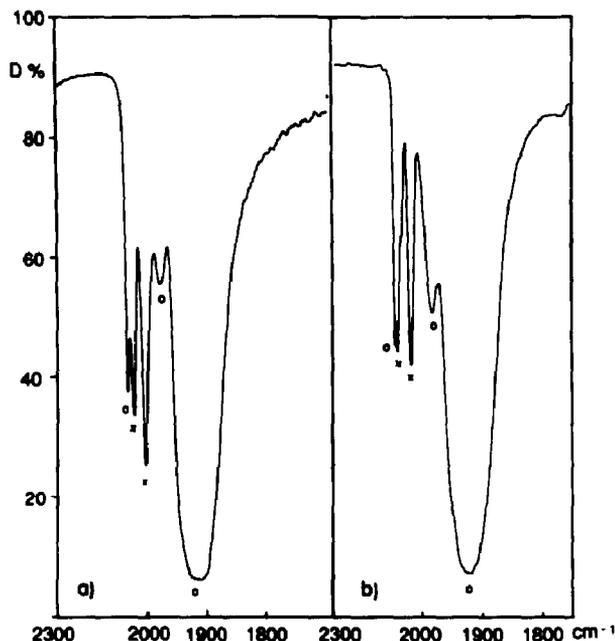


Fig. 5. $\nu(\text{CO})$ -Bereich (KBr) von (a) $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**2a**) und (b) $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**3**); x = $\nu(\text{CO})$ der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe, o = $\nu(\text{CO})$ der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe.

Die KBr-IR- und Lösungs-IR-Spektren von **2a** und **2b** sind im Bereich von 4000–400 bzw. 2300–1700 cm^{-1} praktisch identisch (Fig. 5a, Tab. 3). Die $\nu(\text{CO})$ -Banden der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ - bzw. $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheiten lassen sich aufgrund ihrer charakteristischen Muster zuordnen. Der $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheit von z.B. **2a** dürften dabei die Banden bei 2066, 1982 und 1916 cm^{-1} zuzuordnen sein. Sie weisen das typische Muster von $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ -Komplexen auf, wenn L die lokale C_{4v} -Symmetrie des $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Fragments erheblich stört. Die beiden praktisch gleichintensiven $\nu(\text{CO})$ -Banden der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe treten bei 2045 und 2008 cm^{-1} auf, also bei etwas höheren Frequenzen als in **1** (2036, 1992 cm^{-1}). Die Frequenzerhöhung weist auf eine durch die $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Koordination geringfügig verringerte Elektronendichte am Fe-Zentrum hin. In **3** wird eine noch etwas stärkere Frequenzerhöhung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (2069, 2025 cm^{-1}) der $[\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Gruppe im Vergleich zu denen von **2** und **1** beobachtet, was sich plausibel auf den größeren elektronenabziehenden Einfluß von zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten zurückführen läßt.

In Tab. 3 sind ausgewählte spektroskopische Daten der hier beschriebenen Komplexe aufgeführt.

Trotz der unterschiedlichen C_1 - bzw. C_2 -Symmetrie von beispielsweise **2a** und **3** sind die $\nu(\text{CO})$ -Muster beider Komplexe nahezu gleich (Fig. 5a and 5b).

Dies zeigt, daß die $\nu(\text{CO})$ -Muster von den lokalen Symmetrien der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ - bzw. $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen dominiert sind bzw. die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen beider Gruppen praktisch nicht koppeln.

Die unterschiedliche Symmetrie von **2a–c** gegenüber **3** ist hingegen deutlich in den NMR-Spektren zu beobachten. Die ^1H -NMR-Spektren von **2a–2c** sind weitgehend identisch. Die aromatischen Protonen treten jeweils als Multipletts zwischen 7.0 und 7.8 ppm und die Protonen der C_2H_4 -Brücke – ebenfalls als Multipletts –

Tabelle 3

Ausgewählte spektroskopische Daten von **2a–c** und **3**^a

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (KBr; cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (ppm; rel. TMS)	FD-MS
[Fe(CO) ₂ (μ - S_4')(Cr(CO) ₅)] (2a)	2066(s)	2.5; 3.4(m, C ₂ H ₄) ^b	612 (M ⁺)
	2045(s)	7.0–7.8(m, C ₆ H ₄)	
	2008(s)		
	1982(w)		
	1916(vs)		
[Fe(CO) ₂ (μ - S_4')(Mo(CO) ₅)] (2b)	2074(s)	2.5; 3.4(m, C ₂ H ₄) ^c	658 (M ⁺)
	2051(s)	7.0–7.8(m, C ₆ H ₄)	
	2009(s)		
	1986(w)		
	1933(vs)		
[Fe(CO) ₂ (μ - S_4')(W(CO) ₅)] (2c)	2073(s)	2.5; 3.4(m, C ₂ H ₄) ^c	744 (M ⁺)
	2051(s)	7.0–7.8(m, C ₆ H ₄)	
	2011(s)		
	1975(w)		
	1915(vs)		
[Fe(CO) ₂ (μ - S_4')(W(CO) ₅) ₂] (3)	2076(s)	2.55; 3.5(d, C ₂ H ₄) ^c	1068 (M ⁺)
	2069(s)	7.31; 7.49(t)	
	2056(sh)	7.65; 7.75(d)	
	2025(s)	5.33(m) CH ₂ Cl ₂	
	1978(w)		
	1915(vs)		

^a d: Dublett; t: Triplett; m: Multipllett; FD: Felddesorption; vs: sehr stark, s: stark, w: schwach, sh: Schulter. ^b In CD₂Cl₂. ^c In CDCl₃.

zwischen 2.5 und 3.4 ppm auf (Tab. 3); sie sind im Vergleich zu **1** nicht verschoben. Die Erniedrigung der Symmetrie von C₂ in **1** nach C₁ in **2** führt jedoch zu einem erheblich komplexeren Aufspaltungsmuster in den Spektren von **2**. Aus diesem Grund lassen die ¹H-NMR-Spektren auch keine Aussage darüber zu, ob die für **2a** röntgenographisch gesicherte *exo*-Form der Komplexe auch in Lösung beständig ist oder ob Isomerisierung zwischen *exo*- und *endo*-Form eintritt.

Näheren Aufschluß über diese Frage hatten wir uns von der Zahl der in den ¹³C{¹H}-Spektren auftretenden ¹³C-Signale erwartet. Vorausgesetzt, die M(CO)₅-Fragmente können um die M–S-Achse frei rotieren, sind für **2a–c** in Folge der C₁-Symmetrie für den CO-Bereich 4, für den Aromaten-Bereich 12 und für den Brücken-Bereich 2 Signale zu erwarten. In einem Diastereomergemisch aus *exo*- und *endo*-Isomeren müßte jeweils die doppelte Anzahl von ¹³C-Signalen zu beobachten sein. In den ¹³C-NMR-Spektren von **2a–c** treten z.B. im Bereich der C₂H₄-Brücke, jeweils 3 anstatt der erwarteten 2 bzw. 4 ¹³C-Signale auf. Eines dieser 3 Signale konnte jedoch aufgrund von Vergleichsspektren eindeutig dem Zersetzungsprodukt von **2**, [Fe(CO)₂(S_4')] (**1**) zugeordnet werden. Die ¹³C-NMR-Spektren belegen also, daß **2a–c** auch in Lösung nur in einer isomeren Form vorliegen, und aufgrund der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse dürfte dies die *exo*-Form sein.

Die gegenüber **2a–c** höhere Symmetrie von **3** spiegelt sich deutlich im ¹H-NMR-Spektrum wider. Es zeigt das für [M(S_4')]-Komplexe mit C₂-Symmetrie typische Aufspaltungsmuster (Fig. 6).

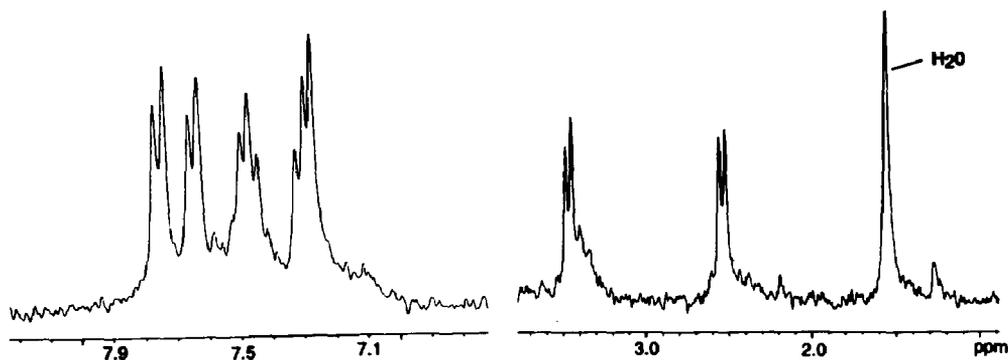


Fig. 6. ^1H -NMR Spektrum von $3 \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Die Protonen der C_2H_4 -Brücke erscheinen als Dublett eines $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systems bei 2.5 und 3.5 ppm und die aromatischen Protonen jeweils als zwei scharfe Dubletts bzw. Triplets zwischen 7.8 und 7.3 ppm. Zusätzlich läßt sich das Signal bei 5.33 ppm dem Solvat- CH_2Cl_2 zuordnen (siehe Tab. 3).

Die Intensität des CH_2Cl_2 -Signals lieferte auch den exakten Solvatgehalt an CH_2Cl_2 und die Zusammensetzung $3 \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Das ^1H -Spektrum belegt weiterhin, daß auch in Lösung ausschliesslich das *exo/exo*-Enantiomerenpaar von **3** vorliegt, da ein Auftreten von *exo/endo* bzw. *endo/endo* Diastereomeren ein komplexeres Aufspaltungsmuster ergeben muß. ^{13}C -NMR-Spektren von **3** waren aufgrund der geringen Löslichkeit von **3** nicht in ausreichender Qualität zu erhalten.

Cyclovoltammetrie

Um den Einfluß der Koordination von einer bzw. zwei $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheiten an das $[\text{Fe}(\text{S}_4)]$ -Gerüst auf die Redoxaktivität der ein- und mehrkernigen Komplexe zu erforschen, wurden **1**, **2a** und **3** cyclovoltammetrisch untersucht. Das Cyclovoltammogramm von **1** zeigt im Bereich von 0 bis 1.6 V keine Redoxpeaks. Im Oxidationsbereich tritt ein Signal bei einem formalen Redoxpotential von $E^{0'} = 0.887 \text{ V}$ (vs. NHE) auf (Fig. 7). Dieses ist aufgrund seines ΔE -Wertes von 0.086 V und dessen Unabhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit bis zu 0.5 V/s als ein reversibler Einelektronenübergang zu interpretieren, der dem Redoxpaar $1/1^+$ entspricht.

2a bzw. **3** zeigen im Bereich bis -1.6 V ebenfalls keine Redoxaktivität. Im positiven Spannungsbereich tritt jeweils ein Oxidationspeak bei 0.928 V auf. Dieser ist im Vergleich zum entsprechenden Peak von **1** um 0.041 V nach positiverem Potential verschoben. Außerdem zeigen die ΔE -Werte dieser Wellenpaare eine

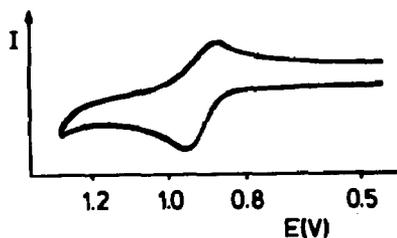


Fig. 7. Cyclovoltammogramm von **1** (in CH_2Cl_2 vs. NHE).

deutliche Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit, was auf einen quasireversiblen Elektrodenprozeß hinweist.

Die cyclovoltammetrischen Ergebnisse zeigen, daß **1**, **2a** sowie **3** reversibel bzw. quasireversibel zu den jeweiligen Kationen 1^+ , $2a^+$ bzw. 3^+ oxidiert werden können. Die Ähnlichkeit der Oxidationspotentiale weist dabei darauf hin, daß die Redox-Elektronen bevorzugt auf dem $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_4')]$ -Gerüst lokalisiert sind. Die geringfügig höheren Oxidationspotentiale von **2a** bzw. **3** gegenüber dem von **1** zeigen außerdem, daß bei Koordination von $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheiten die Oxidation erschwert wird. Dies läßt sich auf eine verringerte Elektronendichte im $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{S}_4]$ -Teil zurückführen, die bereits aus den IR-spektroskopischen Befunden zu folgern war.

Resümee

Die Ergebnisse zeigen, daß die Thiolatatoome von **1** ausreichende Lewisbasizität aufweisen, um Metallkomplexfragmente zu koordinieren. **1** läßt sich daher als Synthone einsetzen, um mit $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten gezielt zwei-, drei- (und wahrscheinlich sogar höherkernige) Heterometallkomplexe mit Schwefelkoordinationssphären aufzubauen. Dabei entstehen **2a–c** sowie **3** diastereoselektiv als *exo*- bzw. *exo/exo*-Isomere, die auch in Lösung konfigurationsstabil sind.

Die Koordination von $[\text{M}(\text{CO})_5]$ beeinflußt die Abstände und Winkel in $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_4')]$ nur sehr geringfügig. Aus der Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe folgt jedoch eine geringe Elektronendichteeriedrigung im $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_4')]$ -Gerüst, die sich auch in den Oxidationspotentialen von **2a** bzw. **3** widerspiegelt. **2a–c** sowie **3** sind chiral und besitzen sowohl am Eisen- wie den Heterometallzentren Bindungsstellen für σ - π -Liganden wie CO.

Koordination durch Schwefeldonatoren, Chirotopizität und Reaktivität der Metallzentren erfüllen somit wichtige Forderungen, die von Modellkomplexen für die aktiven Zentren von Metallenzymen wie Nitrogenase erfüllt werden müssen.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln in Schlenkgefäßen durchgeführt und soweit möglich IR-spektroskopisch verfolgt. Lösungsspektren wurden in CaF_2 -Küvetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen und Festsubstanzen als KBr-Presslinge vermessen. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: IR: Zeiss IMR 25 und Perkin Elmer 983; NMR: JEOL FT-NMR-Spektrometer JNM-GX 270; Massenspektren: Varian MAT 212 Massenspektrometer. UV-Bestrahlungsreaktionen wurden mit einem 25 W Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau durchgeführt. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_4')]$ [10], $[\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [16], $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{nor}]$ [17] und $\text{S}_4'\text{-H}_2$ [18] wurden nach loc. cit. dargestellt.

*Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-S}_4')\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2a** · CH_2Cl_2) und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-S}_4')\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2] \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3** · $0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$)*

Einkristalle von **2a** · CH_2Cl_2 wurden aus einer gesättigten CH_2Cl_2 /n-Hexan (1/1)-Lösung und von **3** · $0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$ aus einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung beim

Tabelle 4

Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von **2a**·CH₂Cl₂ und 3·0.75CH₂Cl₂

Verbindung	2a ·CH ₂ Cl ₂	3·0.75CH ₂ Cl ₂
Formel	C ₂₂ H ₁₄ Cl ₂ CrFeO ₇ S ₄	C ₂₆ H ₁₂ FeO ₁₂ S ₄ W ₂
Molmasse	697.36	1153.11
Kristall Größe (mm ³)	0.50 × 0.30 × 0.15	0.40 × 0.20 × 0.20
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Kristallsystem	monoklin	monoklin
<i>a</i> (pm)	1131.2 (12)	1285.0 (7)
<i>b</i> (pm)	1046.9 (19)	1682.9 (8)
<i>c</i> (pm)	2350.3 (14)	1656.4 (7)
β° (°)	103.64 (5)	97.19 (4)
<i>V</i> (pm ³)	2705(4) × 10 ⁶	3553(3) × 10 ⁶
<i>Z</i>	4	4
ρ _{ber.} (g/cm ³)	1.71	2.15
μ (cm ⁻¹)	14.2	74.4
Meßgerät	Nicolet R3m/V	Nicolet R3m/V
Strahlung (pm)	Mo-K _α , 71.073	Mo-K _α , 71.073
Meßtemperatur (K)	153	293
Meßbereich (°)	3 < 2θ < 54	3 < 2θ < 54
Meßmodus	$\bar{\omega}$ -scan	$\bar{\omega}$ -scan
gemessene Reflexe	7035	8304
unabhängige Reflexe	5820	7377
beobachtete Reflexe	3961	5706
Sigma-Kriterium	<i>F</i> > 6σ(<i>F</i>)	<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Rechenprogramm	SHELXTL PLUS	SHELXTL PLUS
<i>R</i> ; <i>R</i> _w	6.6; 5.0	6.3; 5.2

Abkühlen von +20 auf -30 °C erhalten und dann in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) mit anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome. Die Lagen der aromatischen Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom gedreht, unter Annahme eines gemeinsamen Temperaturfaktors für isotrope Wasserstoffatome. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung sowie die Atomkoordinaten sind in den Tabellen 4, 5 und 6 aufgeführt [19*].

Synthesen

[Fe(CO)₂(μ-'S₄')]{M(CO)₅} (M = Cr: **2a**; M = Mo: **2b**; M = W: **2c**) aus [Fe(CO)₂('S₄')] und [M(CO)₅THF]

1.5 mmol (630 mg) festes **1** werden unter Rühren mit einer jeweils frisch bereiteten Lösung von 1.5 mmol [M(CO)₅THF] (M = Cr, Mo, W) in 100 ml THF versetzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert, der rotorange Rückstand wird bei ca. 50 °C 2 h getrocknet und anschließend mit ca. 15 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Aus der CH₂Cl₂-Lösung fallen nach Filtration und Abkühlen des Filtrats auf -30 °C rotbraune Kristalle von [Fe(CO)₂(μ-'S₄')]{M(CO)₅} (M =

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Nichtwasserstoffatome von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

	x	y	z	U_{eq}^a
Cr(1)	4293(1)	2323(1)	4340(1)	18(1)
Fe(1)	4885(1)	3471(1)	2732(1)	18(1)
S(1)	3770(1)	2317(2)	3261(1)	18(1)
S(2)	3118(2)	3882(2)	2055(1)	21(1)
S(3)	5089(2)	1587(2)	2278(1)	22(1)
S(4)	5876(2)	4495(2)	2114(1)	30(1)
C(1)	6336(6)	3196(6)	3215(3)	26(2)
O(1)	7291(4)	3037(5)	3512(2)	43(2)
C(2)	4656(6)	4902(6)	3095(3)	23(2)
O(2)	4474(5)	5793(4)	3336(2)	36(2)
C(3)	2977(6)	3438(6)	4390(3)	25(2)
O(3)	2222(4)	4135(5)	4423(2)	43(2)
C(4)	5293(6)	3815(6)	4408(3)	24(2)
O(4)	5896(4)	4692(5)	4503(2)	40(2)
C(5)	5612(6)	1240(6)	4274(3)	25(2)
O(5)	6405(4)	584(5)	4251(2)	42(2)
C(6)	4795(5)	2187(6)	5139(3)	23(2)
O(6)	5125(4)	2096(5)	5643(2)	37(2)
C(7)	3297(6)	835(6)	4347(3)	24(2)
O(7)	2740(4)	-44(5)	4388(2)	35(2)
C(15)	1944(5)	3382(6)	2400(3)	18(2)
C(14)	747(6)	3681(6)	2121(3)	23(2)
C(13)	-181(6)	3320(6)	2382(3)	27(2)
C(12)	89(6)	2668(6)	2908(3)	25(2)
C(11)	1293(5)	2378(6)	3183(3)	24(2)
C(10)	2245(5)	2748(6)	2937(3)	19(2)
C(25)	5937(6)	1975(6)	1751(3)	24(2)
C(24)	6259(6)	997(7)	1418(3)	36(3)
C(23)	6914(7)	1286(9)	1006(3)	49(3)
C(22)	7243(6)	2560(9)	948(3)	49(3)
C(21)	6934(6)	3537(8)	1278(3)	39(3)
C(20)	6269(6)	3254(7)	1693(3)	27(2)
C(16)	3080(6)	2630(6)	1520(2)	26(2)
C(26)	3562(6)	2367(6)	1808(3)	26(2)
C(8)	5733(8)	6686(9)	-20(3)	67(4)
Cl(1)	5081(2)	6521(3)	571(1)	84(1)
Cl(2)	6440(3)	8175(3)	-43(1)	83(1)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Cr, Mo, W) aus, die durch Dekantieren abgetrennt, mit wenig kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und im HV getrocknet werden. Der Rückstand der Filtration enthält neben wenig $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{M}(\text{CO})_5\}]$ jeweils noch hellbraune Kristalle von CO-Komplexen, die bislang nicht zweifelsfrei charakterisiert werden konnten.

Ausbeute: **2a**: 800 mg (55%). Elementaranalyse für $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: Gef.: C, 38.18; H, 1.83; S, 19.54. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CrFeO}_7\text{S}_4$ (697.36) ber.: C, 37.89; H, 2.02; S, 18.39%.

Ausbeute: **2b**: 250 mg (25%). Elementaranalyse für $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: Gef.: C, 38.82; H, 1.71; S, 19.97. $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{FeMoO}_7\text{S}_4$ (656.37) ber.: C, 38.43; H, 1.84; S, 19.54%.

Tabelle 6

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Nichtwasserstoffatome von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2] \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$

	x	y	z	U_{eq}^a
Fe(1)	4921(1)	985(1)	7681(1)	30(1)
C(1)	4506(9)	0(8)	7408(9)	48(4)
O(1)	4237(9)	-618(6)	7258(7)	77(4)
C(2)	5119(9)	1216(8)	6663(7)	44(4)
O(2)	5272(9)	1369(8)	6013(6)	87(5)
S(1)	6647(2)	613(2)	7993(2)	34(1)
S(2)	5405(2)	2245(2)	8078(2)	47(1)
S(3)	4742(2)	682(2)	8993(2)	47(1)
S(4)	3211(2)	1428(2)	7518(2)	32(1)
C(15)	6791(9)	2193(7)	8266(8)	45(4)
C(14)	7319(11)	2922(8)	8509(9)	58(5)
C(13)	8425(11)	2902(10)	8582(10)	68(6)
C(12)	8942(11)	2231(11)	8418(10)	68(6)
C(11)	8427(9)	1564(9)	8204(8)	50(4)
C(10)	7324(8)	1516(7)	8138(7)	40(4)
C(25)	3403(9)	807(8)	9076(7)	46(4)
C(24)	3031(12)	573(14)	9789(9)	89(7)
C(23)	1979(12)	659(12)	9873(9)	80(7)
C(22)	1302(11)	949(10)	9214(8)	61(5)
C(21)	1677(9)	1175(9)	8517(7)	47(4)
C(20)	2700(9)	1093(7)	8418(6)	39(4)
C(16)	5036(12)	2278(12)	9101(10)	75(6)
C(26)	5299(11)	1517(12)	9539(8)	71(6)
W(1)	7488(1)	-486(1)	7216(1)	38(1)
C(31)	8135(11)	-1395(10)	6729(9)	58(5)
O(31)	8506(10)	-1926(7)	6432(7)	82(4)
C(32)	6289(12)	-566(9)	6297(9)	57(5)
O(32)	5649(10)	-687(9)	5777(7)	91(5)
C(33)	8773(11)	-519(8)	8059(9)	52(5)
O(33)	9516(7)	-564(8)	8515(6)	74(4)
C(34)	6702(11)	-1221(8)	7903(8)	48(4)
O(34)	6262(9)	-1615(7)	8290(6)	72(4)
C(35)	8212(13)	328(10)	6536(9)	62(5)
O(35)	8613(11)	750(9)	6158(8)	100(5)
W(2)	1940(1)	1109(1)	6214(1)	34(1)
C(41)	895(10)	942(9)	5251(8)	53(5)
O(41)	277(8)	854(7)	4696(6)	71(4)
C(42)	2765(10)	229(9)	5780(8)	49(4)
O(42)	3172(10)	-292(8)	5483(7)	80(4)
C(43)	1020(110)	1961(10)	6554(8)	58(5)
O(43)	445(1)	2480(9)	6677(8)	107(6)
C(44)	1174(10)	254(9)	6776(7)	45(4)
O(44)	759(9)	-242(7)	7077(6)	75(4)
C(45)	2742(10)	1880(9)	5592(8)	54(5)
O(45)	3153(10)	2319(8)	5200(7)	92(5)
Cl(1)	1620(8)	6650(6)	4693(6)	111(5)
Cl(2)	3127(8)	6529(6)	3555(6)	113(6)
C(3)	1788(25)	6561(18)	3685(18)	79(9)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Ausbeute: **2c**: 300 mg (30%). Elementaranalyse für $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{W}(\text{CO})_5\}]_2$: Gef.: C, 33.57; H, 1.54; S, 15.54. $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{FeO}_7\text{S}_4\text{W}$ (744.28) ber.: C, 33.89; H, 1.63; S, 17.23%.

2a aus $\text{Li}_2[\mu\text{-}'\text{S}_4'\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2]$ und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

188 mg (0.6 mmol) $'\text{S}_4'\text{-H}_2$ werden in 20 ml THF bei -60°C mit 1.2 mmol n-Butyllithium (0.75 ml einer 1.6 M n-Butyllithium Lösung in n-Hexan) versetzt und nach Erwärmen auf 20°C unter Rühren in eine zitronengelbe Lösung von 310 mg (1.2 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_4]_{\text{nor}}$ in 30 ml THF getropft. Nach 3h wird die Reaktionslösung zur Trockene abgezogen, der hochviskose gelbe Rückstand wird mit 30 ml n-Hexan digeriert und anschließend getrocknet. Der nun gelbgrüne Rückstand wird in 70 ml THF aufgenommen, mit 3 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt und 3 d gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von grüngelb nach orangebraun verändert. Nach Filtration wird die Reaktionslösung zur Trockene gebracht und der orangebraune Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Aus der filtrierten rotbraunen CH_2Cl_2 -Phase fallen beim Kühlen auf -30°C innerhalb von 3 d rote Kristalle aus, die abgetrennt und erneut aus 5 ml CH_2Cl_2 bei $20/-30^\circ\text{C}$ umkristallisiert werden.

Ausbeute: **2a**: 50 mg (13%). Elementaranalyse für $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]_2$: Gef.: C, 41.22; H, 1.94; S, 21.64. $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{CrFeO}_7\text{S}_4$ (612.42) ber.: C, 41.19; H, 1.97; S, 20.94%.

$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2] \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($3 \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$)

Die gelborange Lösung von 2.2 mmol $[\text{W}(\text{CO})_5, \text{THF}]$ in 100 ml THF wird mit 460 mg (1.1 mmol) festem $[\text{Fe}(\text{CO})_2(''\text{S}_4'')]$ (1) versetzt, wobei eine violettrote Lösung entsteht. Nach 10 min Rühren bei 20°C werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert, der Rückstand wird in 40 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die CH_2Cl_2 -Lösung wird filtriert und auf -30°C gekühlt. Innerhalb von 2 d fallen schwarzrote Prismen von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2] \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$ aus, die abgetrennt, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und 6h in HV getrocknet werden.

Ausbeute: $3 \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$: 600 mg (47%). Elementaranalyse für $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-}'\text{S}_4')\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2] \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$: Gef.: C, 28.07; H, 0.96; S, 11.46. $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{FeO}_{12}\text{S}_4\text{W}_2 \cdot (0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ber.: C, 28.39; H, 1.20; S, 11.33%.

Dank

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt, wofür wir herzlich danken.

Literatur

- 1 LIII. Mitteilung: D. Selmann, R. Weiß und F. Knoch, Inorg. Chim. Acta, im Druck.
- 2 (a) T.G. Spiro (Ed.), Iron Sulfur Proteins, Metal Ions in Biology, Vol. 4, John Wiley and Sons, New York, 1982; (b) J.R. Chisnell, R. Remakumar und P.E. Bishop, J. Bacteriol., 170 (1988) 27; (c) E.I. Stiefel, Progr. Inorg. Chem., 22 (1977) 1; (d) T.G. Spiro (Ed.), Molybdenum Enzymes, Metal Ions in Biology, Vol. 7, John Wiley and Sons, New York, 1985.
- 3 F.J. Bergersen and J.R. Postgate (Eds.), A Century of Nitrogen Fixation Research: Present Status and Future Prospects, The Royal Society, London, 1987.
- 4 K. Mislow and J. Siegel, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 3319.

- 5 (a) I.G. Dance, *Polyhedron*, 5 (1986) 1037; (b) E.W. Abel und B.C. Crosse, *Organomet. Chem. Rev.*, 2 (1967) 443.
- 6 (a) D. Sellmann, R. Weiß, F. Knoch, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1719; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1703; (b) D. Sellmann, R. Weiss, F. Knoch, J. Dengler und G. Ritter, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 7 Diese Terminologie wurde hier der Einfachheit halber benutzt, obwohl sie die Beschreibung oktaedrischer Komplexe mit vielzähligen Liganden nur unzureichend erlaubt. Gleiches gilt für die IUPAC-Nomenklatur, nach der die *R*- bzw. *S*- als Δ - bzw. Λ -Isomere zu bezeichnen sind. Vgl. dazu: R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 385; sowie: Deutscher Zentralausschuß für Chemie (Ed.): *Intern. Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie*, Bd. 1, Gruppe 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1976, S. 100.
- 8 (a) D. Sellmann, G. Binker und R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) C11; (b) D. Sellmann, G. Binker, J. Schwarz, F. Knoch, R. Boese, G. Huttner und L. Zsolnai, *ibid.*, 323 (1987) 323; (c) D. Sellmann und R. Weiss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 D. Sellmann, G. Freyberger, R. Eberlein, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 21.
- 10 D. Sellmann, H.E. Jonk, H.R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 171.
- 11 E.N. Baker und B.R. Reay, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2205.
- 12 E.N. Baker und N.G. Larsen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1769.
- 13 D. Sellmann, W. Ludwig, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 199.
- 14 J.E. Guerchais, J.L. LeQuere, F.Y. Petillon, L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 283.
- 15 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 16 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 17 M.A. Bennet, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1961) 2037.
- 18 D. Sellmann und W. Reisser, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 333.
- 19 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD320088/320018, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.