

Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden

XXXIV *. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_2]$ -Fragmente als Templatzentren und Schutzgruppen: Synthese makrozyklischer Thioether und Monoalkylierung von Dithiolen; Röntgenstrukturanalyse von Dibenzo-18-krone-S6, einem planaren "Kronen"-thioether

Dieter Sellmann*, Peter Frank und Falk Knoch

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

(Eingegangen den 20. Juli 1987)

Abstract

Using metal carbonyl fragments as templates, the directed, bridging alkylation of ligating dithiolates yields macrocyclic polythioethers. Treatment of *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-(S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ (**1**) with $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$, in THF at room temperature, gives $[\text{Fe}(\text{CO})\text{-(dpttd)}]$ (**2**) ($\text{dpttd}^{2-} = 2,3,11,12\text{-dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecane(2-)}$), which is alkylated by yet another $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ under reflux to give dibenzo-18-crown-S6 (**3**) in 68% yield after hydrolysis and workup. Alkylation of $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecane(2-)}$) by $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ in THF under reflux gives analogously dibenzo-15-crown-S5 (**4**) in 20% yield. **4** is also obtained by alkylation of **2** with $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, but in lower yield. Since each $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ ligand in **1** is alkylated only once at room temperature the $\text{Fe}(\text{CO})_2$ fragment acts as a protecting group for one thiolate function and permits the monoalkylation of *o*-benzenedithiol, a reaction which is not possible by conventional methods; with PhCH_2Br and CH_3Br the corresponding alkylthiobenzenethiols were obtained. An X-ray diffraction study of **3** shows it to have an unprecedented conformation viz. in the centrosymmetric molecule all six sulfur atoms and the C_2 (ethane) bridges form a plane (maximum deviation ± 8 pm) on which the benzo units stand nearly upright (83°). All sulfur atoms are *exo* and four of the twelve C–S bonds show *anti* configuration. A comparison of the structures of **3** and the analogous oxo compound dibenzo-18-crown-6 are described.

* XXXIII. Mitteilung s. Ref. 1.

Zusammenfassung

Mit Metallcarbonylfragmenten als Templatzentren werden koordinierte Dithio- late durch Alkylierung gezielt zu makrozyklischen Polythioethern verbrückt. *cis*-[Fe(CO)₂(S₂C₆H₄)₂]²⁻ (**1**), ergibt mit S(C₂H₄Br)₂ in THF bei Raumtemperatur [Fe(CO)(dpttd)] (**2**) (dpttd²⁻ = 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan- (2-)), das in siedendem THF von S(C₂H₄Br)₂ weiter alkyliert wird und nach Hydrolyse und Aufarbeitung in 68% Ausbeute Dibenzo-18-krone-S6 (**3**) ergibt. Alkylierung von [Fe(CO)₂dttd] (dttd²⁻ = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan- (2-)) mit S(C₂H₄Br)₂ in siedendem THF ergibt analog Dibenzo-15-krone-S5 (**4**) in 20% Ausbeute. **4** wird auch bei der Alkylierung von **2** mit 1,2-C₂H₄Br₂, aber in niedrigerer Ausbeute, erhalten. Da jeder C₆H₄S₂²⁻-Ligand in **1** bei Raumtemperatur nur jeweils einfach alkyliert wird, wirkt das Fe(CO)₂-Fragment als Schutzgruppe für eine Thiolat-Funktion und erlaubt die Monoalkylierung von *o*-Benzoldithiol, die mit herkömmlichen Methoden nicht möglich ist; mit PhCH₂Br und CH₃Br wurden die entsprechenden Alkylthiobenzolthiole erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt, dass **3** eine bei solchen Verbindungen bislang nicht beobachtete Konformation aufweist: In dem zentrosymmetrischen Molekül bilden alle sechs Schwefelatome und die C₂ (Ethan)-Brücken eine Ebene (die maximale Abweichung von der Planarität beträgt nur ±8 pm), auf der die Benzo-Einheiten nahezu senkrecht stehen (83°). Alle Schwefelatome sind *exo*-ständig, vier der zwölf C-S-Bindungen weisen eine *anti*-Konfiguration auf. Die Strukturen von **3** und der analogen Oxoverbindung Dibenzo-18-Krone-6 werden verglichen.

Einleitung

Übergangsmetallkomplexe mit einer Ligandensphäre aus Sulfid-, Thiolat- bzw. Thioether-Donatoratomen werden wegen ihres potentiellen Modellcharakters für die aktiven Zentren zahlreicher Oxidoreduktasen intensiv untersucht [2]. Eine Untergruppe dieser Komplexe sind Verbindungen, in denen die Metallzentren homoleptisch von Thioether-Schwefelatomen in Makrozyklen koordiniert sind [3]. Diese sogenannten Thiakronenether [4] können z.B. neun- bis achtzehngliedrige Ringe mit drei bis sechs Thioetheratomen sein, wie sie u.a. in [Ru(9-Krone-S3)₂]²⁺ [5], [Pt(18-Krone-S6)]²⁺ [6] oder [Cu(15-Krone-S5)]^{1+,2+} [7] gefunden werden. Trotz der inzwischen grösseren Zahl solcher Komplexe sind die Thioliganden immer noch schwer zugänglich; ihre Synthese durch Kondensationsreaktionen liefert auch nach dem Verdünnungs- oder Phasentransferprinzip – häufig zudem in niedrigen Ausbeuten – nur Substanzgemische, die aufwendig getrennt werden müssen [8]. Viele wünschenswerte Thiakronenether, mit denen man z.B. den Einfluss der Ringgrösse auf die Koordinationseigenschaften studieren könnte, sind unbekannt.

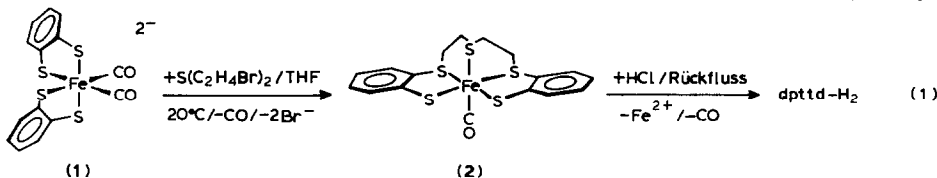
Wie wir kürzlich gefunden haben, lassen sich mit geeigneten Metallcarbonylfragmenten als Templatzentren bislang praktisch unzugängliche Thiakronenether aus einfachen Vorstufen bequem synthetisieren: Ein Beispiel ist 1,4,7-Trithiacyclononan, 9-Krone-S3, das nach herkömmlichen Verfahren in Ausbeuten von 1–4% [8d], mit [Mo(CO)₃] als Templat jedoch in über 60% erhalten wird [9]. Grössere Thiakronenether konnten wir jetzt mit [Fe^{II}(CO)]-Templaten synthetisieren [10]; Gleichzeitig fanden wir dabei, dass [Fe^{II}(CO)₂]-Fragmente als

Steuerzentren auch in dem Sinne fungieren können, dass sie die selektive Monoalkylierung koordinierter Dithiole ermöglichen.

Ergebnisse und Diskussion

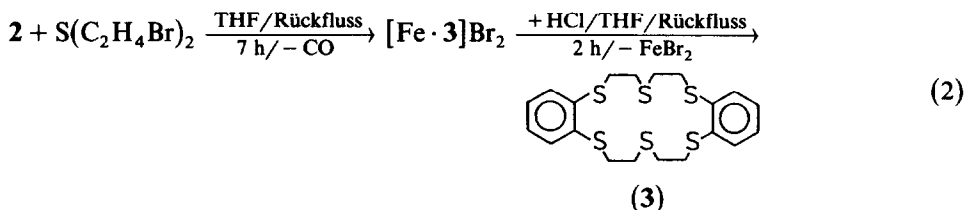
Synthese von Thioethermakrozyklen

Bei der Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dpttd}]$ ($\text{dpttd}^{2-} = 2,3,11,12$ -Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatriidecan($2-$)) nach Gl. 1 werden bei 20°C die beiden $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ -Ligan-

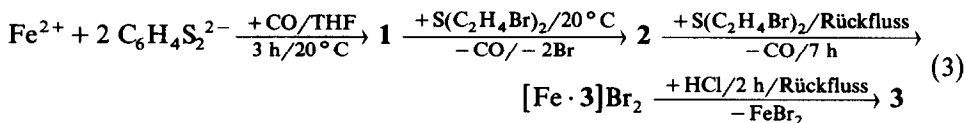


den in **1** stufenweise und rasch unter Bildung des Neutralkomplexes **2** alkyliert. Einer der beiden labilen CO-Liganden von **1** wird dabei abgespalten, die freiwerdende Koordinationsstelle begünstigt offensichtlich die Bildung von fünfgliedrigen FeS_2C_2 -Ringen bzw. **2** in hohen Ausbeuten. Die nachfolgende Hydrolyse ergibt den freien Liganden dpttd-H_2 [11].

Um eine weitergehende Alkylierung von Neutralkomplexen wie **2** und damit die Bildung von Polythioetherliganden zu erreichen, müssen an das Metallzentrum substitutionslabile, neutrale Coliganden koordiniert sein oder drastische Reaktionsbedingungen angewendet werden [12]. Die Abspaltung des CO- und die weiterführende Alkylierung des dpttd -Liganden in **2** gelingen in siedendem THF nach Gl. 2:

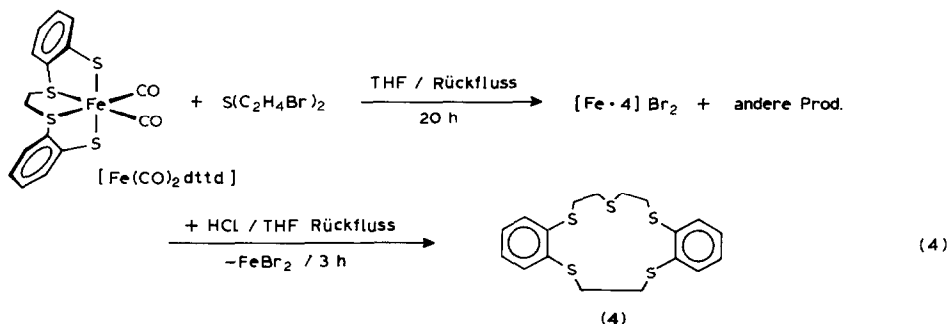


Die rote Lösung von **2** wandelt sich dabei langsam in eine braune Suspension um; die Elementaranalysen des abgetrennten schwerlöslichen braunen Feststoffes sind mit dem Thioetherkomplex $[\text{Fe} \cdot \mathbf{3}]\text{Br}_2$ vereinbar. Die anschliessende Hydrolyse und Aufarbeitung des gesamten Reaktionsansatzes liefern in 68% Ausbeute den makrozyklischen Thioether 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathia-cyclooctadeca-2,11-dien, bzw. Dibenzo-18-krone-S₆ (**3**), das Hexathiaanaloge des bekannten Kronenethers Dibenzo-18-krone-6. **3** ergibt bei der Umkristallisation aus CH_2Cl_2 farblose, nadelförmige Kristalle; es ist gut löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und THF, mässig löslich in Et_2O und unlöslich in CCl_4 sowie H_2O . **3** kann ohne vorherige Isolierung von $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dpttd}]$ auch in einer Eintopfreaktion aus $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$, CO sowie $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ nach Gl. 3 erhalten werden:



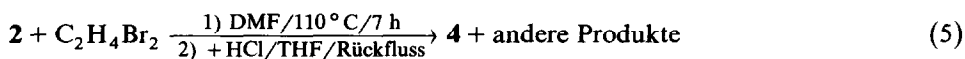
Der Reaktionsablauf bzw. die Einzelschritte lassen sich dabei bequem anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ ($2010/1960\text{ cm}^{-1}$) bzw. $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dpttd}]$ (1975 cm^{-1}) kontrollieren.

Versuche, das Prinzip von Gl. 2 für die Synthese kleinerer Thioetherzyklen anzuwenden, ergaben nach Gl. 4 den bislang ebenfalls unbekannten Thioether 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathia-cyclopentadeca-2,11-dien oder Dibenzo-15-krone-S5 (4).



4 wird auf diesem Wege als farbloses Pulver erhalten, die Ausbeute beträgt jedoch nur 20%. Wenn man Templatreaktionen als quasi-katalytische und dementsprechend spezifische Reaktionen betrachtet, wird die vergleichsweise niedrige Ausbeute plausibel. Zusätzlich verantwortlich für die niedrige Ausbeute an 4 dürfte jedoch auch die Thermolabilität von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ sein ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9$ -Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(2-)): Es wandelt sich in siedendem THF unter CO-Abspaltung in das unlösliche $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dtttd}]_2$ um [13], das aus der Lösung ausfällt und vermutlich nicht mehr von $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ alkyliert wird.

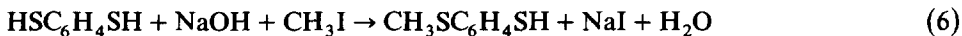
Wir haben deswegen auch noch versucht, 4 durch Alkylierung von 2 mit 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ nach Gl. 5 zu erhalten. Die *cis*-Stellung der Thiolato-S-Atome in 2 [14] sollte dabei den Ringschluss zu 4 besonders erleichtern.



Bei der Umsetzung nach Gl. 5 bildet sich zwar auch erwartungsgemäss 4, das nach der Hydrolyse mit HCl erhaltene Rohprodukt war jedoch ein Öl, das sich nur schwierig trennen liess und eine maximale Ausbeute von 10% an 4 lieferte.

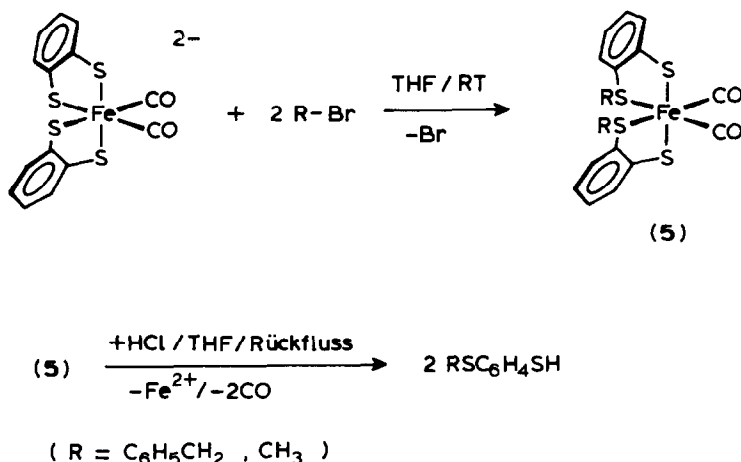
Synthese von Thioetherthiolen mit $[\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragmenten als Schutzgruppe

Besser als für die Synthese von 4 erwiesen sich die $[\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragmente für die Lösung eines anderen Problems. Es ist bislang keine einfache Methode bekannt, um Dithiole wie Ethan- oder Benzoldithiol durch Monoalkylierung gezielt und direkt in Thioetherthiole, z.B. nach Gl. 6, zu überführen [15]; bei solchen Umsetzungen wird



durchweg das doppelt alkylierte Produkt, z.B. $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$, neben unumgesetztem Edukt erhalten.

Wir stiessen auf dieses Problem, als wir nach einer einfachen Synthese von *o*-Benzylthiobenzolthiol suchten, das wir als Ausgangsverbindung einsetzen wollten. Wegen des eingangs bereits diskutierten Befundes, dass $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ bei



Raumtemperatur nur bis zu Neutralkomplexen alkyliert wird, haben wir es nach Gl. 7 umgesetzt.

In glatter Reaktion bilden sich dabei die tiefroten Neutralkomplexe 5, die nicht unbedingt isoliert werden müssen, um hydrolytisch PhCH₂SC₆H₄SH bzw. CH₃SC₆H₄SH daraus zu erhalten.

Das [Fe(CO)₂]-Fragment wirkt bei diesen Synthesen also gleichsam als Schutzgruppe für eine Thiolfunktion von *o*-Benzoldithiol.

Koordinationseigenschaften von Dibenzo-18-krone-S6 (3)

Die Schwerlöslichkeit von [Fe·3]Br₂ in unpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln verhinderte bislang die Züchtung von Einkristallen. In stärker polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid löst sich [Fe·3]Br₂ zwar auf, dabei wird jedoch offensichtlich der Ligand 3 zumindest teilweise vom Fe-Zentrum abgespalten. Versuche, aus FeX₂-Salzen mit schwach koordinierenden Anionen wie X = BF₄⁻ oder PF₆⁻ und freiem 3 die entsprechenden Fe-Komplexe zu erhalten, verliefen bislang erfolglos, da 3 offensichtlich keine Tendenz aufwies, sich wieder an die Fe-Zentren anzulagern. Versuche, 3 an andere Metallzentren zu koordinieren, ergaben [M(CO)₃·3]-Komplexe (M = Cr, Mo, W) deren Zusammensetzung darauf hinweist, dass nur drei der sechs S-Atome von 3 als Donatoren fungieren [16b*]. Um Näheres über die Struktur von 3 in freiem Zustand zu erfahren, haben wir deswegen eine Röntgenstrukturanalyse von 3 durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von 3

C₂₀H₂₄S₆: Die Strukturbestimmung erfolgte an einem Einkristall, der durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂ (+20 → -30 °C) erhalten worden war. Zellkonstanten und Beugungsintensitäten wurden auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer PW 1100 der Fa. Phillips vermessen. Ag-K_α-Strahlung (λ 55.94 pm), Graphitmonochromator, Einkristall mit den Massen 0.60 × 0.30 × 0.03 mm³,

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

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
S(1)	8267(1)	-4948(3)	6276(1)	50(1)
S(2)	6695(1)	739(3)	4688(1)	50(1)
S(3)	8747(1)	446(3)	3570(1)	52(1)
C(1)	8028(6)	-3046(10)	5436(3)	48(2)
C(2)	6918(6)	-1386(11)	5473(3)	50(2)
C(3)	10030(5)	-1424(10)	3347(3)	45(2)
C(4)	10384(5)	-3369(10)	3953(3)	48(2)
C(15)	7481(5)	-1616(9)	3470(3)	39(2)
C(14)	7364(5)	-3438(10)	2913(3)	47(2)
C(13)	6382(6)	-4990(10)	2834(3)	55(2)
C(12)	5455(5)	-4808(10)	3295(3)	55(2)
C(11)	5560(5)	-2975(10)	3842(3)	50(2)
C(10)	6573(5)	-1422(9)	3941(3)	40(2)

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

Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt, ω -Scan mit $4.0^\circ/\text{min}$, Winkelbereich $2^\circ < 2\theta < 46^\circ$, 3001 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz, 2504 Reflexe, davon 1316 mit $F > 4\sigma(F)$ "beobachtet". Monokline Symmetrie, Raumgruppe $P2_1/c$, a 1091.5, b 539.7, c 1807.5 pm, β 97.21° , V $1052 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $d_{\text{ber.}}$ 1.44 g/cm³ ($Z = 2$). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELX-76), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Phenylwasserstoffatome 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 herumgedreht; isotrope Wasserstoffatome, $R = 0.051$, $R_w = 0.050$, 144 verfeinerte Parameter [16b*].

In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten aufgeführt, Fig. 1 gibt eine Ansicht des Moleküls wieder und Tab. 2 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel.

Das zentrosymmetrische **3** weist eine überraschende Konformation auf: Bis auf die mit 83° abgewinkelten Benzo-Gruppen ist es völlig planar; die sechs S-Atome

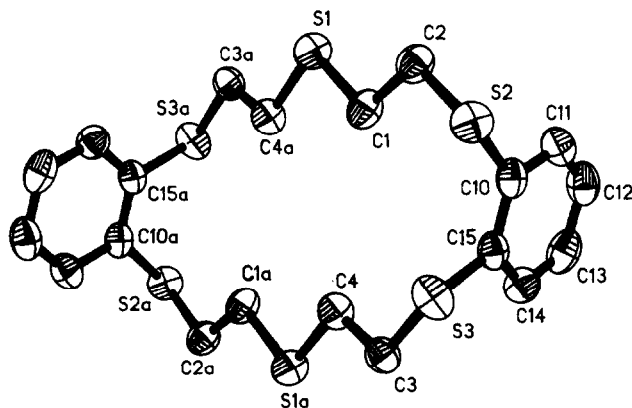


Fig. 1. Molekülstruktur von Dibenzo-18-krone-S6 (ohne H-Atome).

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von Dibenzo-18-krone-S6 (3)

S(1)–C(1)	182.3 (6)	C(10)–S(2)–C(2)	99.7(3)
S(2)–C(2)	181.7 (6)	C(15)–S(3)–C(3)	104.0(2)
S(2)–C(10)	177.7 (5)	C(2)–C(1)–S(1)	109.2(4)
S(3)–C(3)	181.2 (6)	C(1)–C(2)–S(2)	111.6(4)
S(3)–C(15)	176.7 (5)	C(4)–C(3)–S(3)	110.8(4)
C(1)–C(2)	151.5 (8)	C(14)–C(15)–S(3)	121.0(4)
C(3)–C(4)	153.1 (8)	C(10)–C(15)–S(3)	119.9(4)
C(15)–C(14)	140.2 (7)	C(10)–C(15)–C(14)	119.1(5)
C(15)–C(10)	138.9 (8)	C(13)–C(14)–C(15)	120.6(5)
C(14)–C(13)	135.3 (8)	C(12)–C(13)–C(14)	121.2(5)
C(13)–C(12)	139.4 (9)	C(11)–C(12)–C(13)	118.2(5)
C(12)–C(11)	139.2 (8)	C(10)–C(11)–C(12)	121.1(5)
C(11)–C(10)	138.0 (7)	C(15)–C(10)–S(2)	121.6(4)
		C(11)–C(10)–S(2)	118.7(4)
		C(11)–C(10)–C(15)	119.7(5)

und acht C-Atome der C_2H_4 -Gruppen weichen maximal ± 8 pm von der besten Ebene ab. Die in der Mitte zwischen den Benzo-Gruppen befindlichen Thioether-S-Atome ("Brücken-S-Atome") weisen nach aussen, in den Diethylensulfan-Einheiten zeigen alle Bindungen die antiperiplanare (*trans*-)Konformation.

Während seit der Synthese der ersten Kronenether und ihrer Metallkomplexe durch Pedersen [17] eine Vielzahl dieser Verbindungen – zum Teil auch röntgenographisch – untersucht worden ist [18], findet man in der Literatur wenig Daten über die analogen Thia-Kronenether und ihre Komplexe [6a,19].

Selbst eine Strukturanalyse der zu 3 analogen Sauerstoffverbindung Dibenzo-18-krone-O6 liegt bisher nicht vor, allerdings haben Bright und Truter [20] eine Verbindung beschrieben, in der neben dessen NaRb-Komplex ein freies Molekül des Kronenetherliganden kristallisiert, so dass ein Vergleich mit dem Thia-Kronenether möglich ist.

In Fig. 2 sind ORTEP-Zeichnungen von Dibenzo-18-krone-O6 und Dibenzo-18-krone-S6 gegenübergestellt, einmal als Seitenansicht, einmal als Aufsicht, jeweils bezogen auf die beste Ebene für die sechs Heteroatome.

Man erkennt die unterschiedlichen Anstellwinkel, mit denen die Benzogruppen aus der Ebene ragen (124 bzw. 83°), und die verschiedenartige Auslenkung der Atome aus der Molekülebene (max. ± 76 bzw. ± 8 pm).

Im Gegensatz zum 1,4,7-Trithiacyclononan mit drei *endo*-Schwefelatomen [19a,21] und zum 18-Krone-S6 mit zwei *endo*-Schwefelatomen [19b] treten im Dibenzo-18-krone-S6 ausschliesslich *exo*-S-Atome auf, wie dies auch in anderen Thiamakrozyklen gefunden wird [19d].

Die Ursache für die Konfiguration des Brücken-S-Atoms liegt offenbar in der starren Fixierung der Benzoldithiol-Einheiten mit grossem Abstand, durch die die Diethylensulfan-Einheiten sich strecken und einander nähern und die "Brücken"-S-Atomen wegen der Abstossung ihrer freien Valenzelektronenpaare nach aussen gedreht werden.

Die Struktur von 3 macht seine mangelnde Neigung verständlich, mit FeX_2 -Salzen zu $[Fe \cdot 3]$ -Komplexen zu reagieren. Wahrscheinlich überwiegen die für die

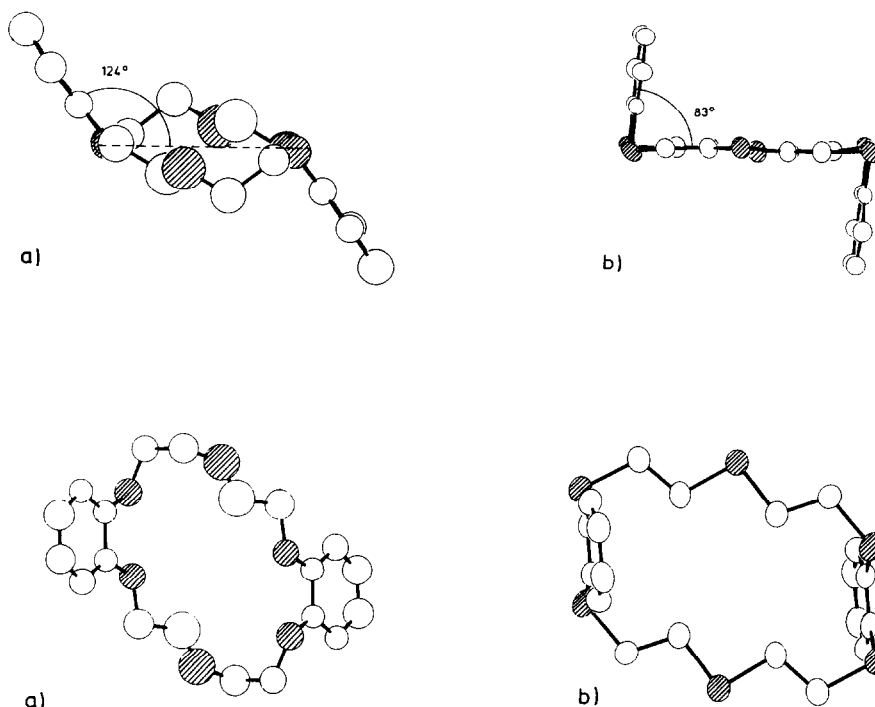


Fig. 2. Seitenansicht und Aufsicht von (a) Dibenzo-18-krone-O6 und (b) Dibenzo-18-krone-S6 (O- bzw. S-Atome sind jeweils schraffiert).

notwendigen Konformationsänderungen erforderlichen Energien den Energiegewinn bei der Knüpfung der Fe–S-Bindungen. In dieser Hinsicht ist **3** also ein schlechterer Ligand für Fe^{II} -Zentren als z.B. 1,4,7-Trithiacyclononan, das bereits im freien Zustand dieselbe Konformation wie in seinen Fe-Komplexen besitzt [22]. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang jedenfalls die hohe Stabilität des Vorläuferkomplexes **2**, der ausser drei Thioether- auch zwei Thiolato-Donoratome besitzt. Es liegt nahe, zu vermuten, dass für Fe^{II} -Zentren Thiolate doch "bessere" Liganden als Thioether sind.

Experimentelles

Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt und wenn möglich IR-spektroskopisch verfolgt. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Zeiss Infrarotspektrometer JMR 16, Massenspektrometer MAT 212 der Fa. Varian; JNM-GX270 FT- und JNM-PMX 60 Spektrometer der Fa. JEOL.

1,2-Benzoldithiol [23], $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ [24], $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{CO})]$ [11] und $[\text{Fe}(\text{dttd})(\text{CO})_2]$ [12] wurden nach loc. cit. dargestellt.

Synthesen

Vorsicht: $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ ist ein S-Lostanalogon und muss entsprechend sorgfältig gehandhabt werden!

Dibenzo-18-krone-S6

(a) *Alkylierung von [Fe(dp₄td)(CO)] mit S(C₂H₄Br)₂.* 630 mg (1.39 mmol) [Fe(dp₄td)(CO)] in 175 ml THF werden mit 346 mg (1.39 mmol) S(C₂H₄Br)₂ versetzt und 7 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich eine rotbraune Suspension bildet, die zur Trockene abgezogen wird. Der Rückstand wird mit 30 ml Et₂O digeriert, erneut in 180 ml THF aufgenommen, mit 1 ml konz. HCl versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt, bis eine gelbliche Lösung vorliegt. Die Lösung wird zur Trockene abgezogen, der Rückstand mit Et₂O gewaschen, danach in 40 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 3 × 10 ml H₂O ausgeschüttelt. Die CH₂Cl₂-Phase wird abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und auf ein Drittel eingeeengt. Bei –30 °C fällt ein gelblicher Feststoff aus, der beim Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ (+20 → –30 °C) farblose Nadeln ergibt.

Ausbeute: 430 mg (68% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 53.63; H, 5.38; Molmasse 456 (FD-Massenspektrum); C₂₀H₂₄S₆ (456.76) ber.: C, 52.61; H, 5.30%. ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.3(m,4H); 7.2(m,4H); 3.1(m,8H); 2.7(m,8H).

(b) *Eintopfsynthese aus FeCl₂ · 4H₂O, Na₂(C₆H₄S₂), S(C₂H₄Br)₂ und CO.* Eine Lösung von 1.0 g (5.2 mmol) FeCl₂ · 4H₂O in 40 ml THF wird mit einer Lösung von 1.86 g (10 mmol) Na₂C₆H₄S₂ in 10 ml CH₃OH versetzt und 15 min bei RT gerührt. Nach 2 h Einleiten von CO wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 2.2 g (8.9 mmol) S(C₂H₄Br)₂ in 50 ml THF zugetropft, 1 h bei RT gerührt und anschliessend 7 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile liefert einen rotbraunen Rückstand, der mit 2 × 20 ml Et₂O digeriert, in 100 ml THF aufgenommen, mit 0.8 ml konz. HCl versetzt und etwa 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wird, bis sich eine gelbliche Lösung gebildet hat. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das zurückbleibende Öl in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Die CH₂Cl₂-Phase wird mit 2 × 30 ml H₂O ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und auf ein Zehntel eingeeengt. Bei –30 °C fällt ein gelblicher Feststoff aus, der wie bei (a) umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0.99 g (45% d. Th.).

Dibenzo-15-krone-S5

(a) *Alkylierung von [Fe(dttd)(CO)₂] mit S(C₂H₄Br)₂.* 4.9 g (11.7 mmol) [Fe(dttd)(CO)₂] in 200 ml THF werden mit 2.95 g (11.7 mmol) S(C₂H₄Br)₂ versetzt und 20 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die entstandene rotbraune Suspension wird zur Trockene abgezogen. Der Rückstand wird mit Et₂O digeriert, in THF aufgenommen, mit 2.0 ml konz. HCl versetzt und 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird abgezogen, der Rückstand mit 50 ml KOH-gesättigtem Methanol versetzt, 2 h bei RT gerührt, filtriert und erneut zur Trockene abgezogen. Der erhaltene Rückstand wird mit 3 × 40 ml Et₂O extrahiert; die etherischen Lösungen werden mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, auf 20 ml eingeeengt und auf –30 °C gekühlt. Der ausgefallene Thiakronenether wird aus CH₂Cl₂ (+20 → –30 °C) umkristallisiert. Ausbeute: 0.9 g (20% d. Th.).

Elementaranalyse: Gef.: C, 54.52; H, 5.17; Molmasse 396 (FD-Massenspektrum); C₁₈H₂₀S₅ (396.68) ber.: C, 54.50; H, 5.08%. ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ 7.2(m,8H); 3.1(m,8H); 2.75(m,4H).

o-Benzylthiobenzolthiol

(a) *Isolierung und Hydrolyse von [Fe(CO)₂(C₆H₅CH₂SC₆H₄S)₂] (5).* 1.02 g (7.18

mmol) Benzoldithiol in 30 ml MeOH werden mit einer Lösung von 0.33 g (14.36 mmol) Na in 5 ml MeOH versetzt. Nach Zugabe von 0.71 g (3.59 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird in die nunmehr tiefrote Lösung bei RT 2 h CO eingeleitet. Die Lösung wird filtriert, mit 20 ml MeOH verdünnt, mit 0.9 g (7.17 mmol) Benzylchlorid in 15 ml MeOH versetzt und 3 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Neutralkomplex **5** wird abfiltriert und ist nach Waschen mit 2×5 ml MeOH analysenrein.

Ausbeute: 1.5 g (74% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C, 56.53; H, 4.18; Molmasse 574 (FD-Massenspektrum); $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{FeO}_2\text{S}_4$ (574.59) ber.: C, 58.53; H, 3.86%. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ 7.25 (m, 18H); 4.1(s, 4H). IR(THF): $\nu(\text{CO})$ 2040, 1990 cm^{-1} .

Das isolierte **5** wird in 90 ml THF gelöst, mit 0.4 ml konz. HCl versetzt und 0.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die nun gelbe Lösung wird auf 4–5 ml eingengt, mit 25 ml CCl_4 versetzt und mit 3×10 ml H_2O gewaschen. Die CCl_4 -Phase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels liefert *o*-Benzylthiobenzolthiol als gelbes Öl. Ausbeute: 590 mg (52.5% d. Th. bez. auf **5** und 35% d. Th. bez. auf das eingesetzte Benzoldithiol). Elementaranalyse: Gef.: C, 66.95; H, 5.30. Molmasse: 233 (M^+ , FD). $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}_2$ (232.36) ber.: C, 67.20; H, 5.21%. ^1H -NMR (60 MHz, CCl_4 , 20°C): δ 7.3(m, 9H); 4.4(s, 1H); 4.2(s, 2H).

(b) *Eintopfsynthese in THF*. 11.98 g (84.4 mmol) *o*-Benzoldithiol in 200 ml THF werden bei -78°C mit 168.8 mmol Butyllithium und nach Erwärmung auf RT mit 8.4 g (42.2 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt; in die tiefrote Lösung wird 2 h CO eingeleitet ($\nu(\text{CO})$: 1985, 1940 cm^{-1}). Nach Zugabe von 11.75 g (92.8 mmol) Benzylchlorid und 1 h Rühren bei RT wird die Reaktionslösung zur Trockene abgezogen, dann wird der Rückstand mit 2×50 ml Hexan digeriert, um unumgesetztes Benzylchlorid zu entfernen. Der Rückstand wird in 200 ml THF aufgenommen, mit 10 ml konz. HCl versetzt und unter Rückfluss 2 h zum Sieden erhitzt. Die bräunlich gelbe Lösung wird zur Trockene abgezogen, der ölige Rückstand mit 100 ml H_2O versetzt und mit 3×30 ml CCl_4 extrahiert. Die vereinigten CCl_4 -Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und abkondensiert. Das verbleibende gelbbraune Öl wird im Ölpumpenvakuum durch Kugelrohrdestillation gereinigt, wobei die bei einer Temperatur des Ölbad von 180 – 220°C übergehende gelbliche Hauptfraktion aufgefangen wird. Ausbeute: 14 g (70% d. Th. bezogen auf *o*-Benzoldithiol). Elementaranalyse: Gef.: C, 66.31; H, 5.38. Molmasse 233 (FD-Massenspektrum). $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}_2$ (232.36) ber.: C, 67.20; H, 5.21%. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4 , 20°C): δ 7.3(m, 9H); 4.4(s, 1H); 4.2(s, 2H).

o-Methylthiobenzolthiol

Zu einer Lösung von 1.95 g (84.4 mmol) Natrium in 100 ml MeOH werden 5 ml (42.2 mmol) *o*-Benzoldithiol und nach dessen Auflösung 4.16 g (21.1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die tiefrote Lösung wird 2 h mit CO gesättigt, anschliessend werden 2.6 ml (42.2 mmol) CH_3I in 20 ml MeOH bei Raumtemperatur im Verlaufe von 2 h zugetropft. Nach weiteren 2 h Rühren unter CO wird das ausgefallene rotbraune $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ abgetrennt und mit 2×20 ml MeOH gewaschen (Ausbeute ca. 5.4 g, 60% d. Th.); es wird in 75 ml THF aufgenommen, mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt und etwa 2 h unter Rückfluss erhitzt, bis eine gelbliche Lösung entstanden ist. Alle bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile werden im Ölvakuum abkondensiert, der Rückstand wird mit 2×30 ml H_2O digeriert und anschliessend mit 4×30 ml Et_2O extrahiert. Die Et_2O -Phase wird über NaSO_4

getrocknet, der Ether abkondensiert und das zurückbleibende Öl destilliert. (70–90 °C/1 mmHg). Ausbeute: 1.9 g (48% d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$, nicht optimiert.) Elementaranalyse: Gef.: C, 54.54; H, 5.62. Molmasse: 156 (FD-Massenspektrum); $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}_2$ (156,26) ber.: C, 53.81; H, 5.16%. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ 7.12(m,4H); 4.0(s,1H); 2.4(s,3H).

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken. Herrn Dr. M. Moll danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau Ch. Wronna für technische Assistenz.

Literatur

- 1 XXXIII. Mitteilung: D. Sellmann, G. Binker und F. Knoch, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 Vergl. dazu: (a) A. Müller und B. Krebs (Hrsg.), *Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo, Bio and Cosmosphere and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1984; (b) Th.G. Spiro (Hrsg.), *Iron Sulfur Proteins*, J. Wiley and Sons, New York 1982; (c) Th.G. Spiro (Hrsg.), *Molybdenum Enzymes*, J. Wiley and Sons, New York 1985.
- 3 (a) A.W. Addison, W.R. Cullen, D. Dolphin und B.R. James (Hrsg.), *Biological Aspects of Inorganic Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1977; (b) S.G. Murray und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365.
- 4 Zur Nomenklatur von Makrozyklen vergl. auch: G.A. Melson in G.A. Melson (Hrsg.), *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York, 1979, S. 1.
- 5 (a) M.N. Bell, A.J. Blake, M. Schröder, H.J. Küppers und K. Wieghardt, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 236; (b) S.C. Rawle und S.R. Cooper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 308.
- 6 (a) A.J. Blake, R.O. Gould, A.J. Lavery und M. Schröder, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 274; (b) A.J. Blake, A.J. Holder, T.I. Hyde, Y.V. Roberts, A.J. Lavery und M. Schröder, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 261.
- 7 P.W.R. Corfield, C. Ceccarelli, M.D. Glick, J. Wei-Yu Moy, L.A. Ochrymowycz und D.B. Rorbacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2399.
- 8 (a) J.S. Bradshaw und J.Y.K. Hui, *J. Heterocycl. Chem.*, 11 (1974) 649; (b) D.A. Laidler, J.F. Stoddart in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Functional Groups: The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulfur analogues*, Vol. I, Wiley and Sons, New York, 1980; (c) J. Buter und R.M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 4481; (d) W.N. Setzer, C.A. Ogle, G.S. Wilson und R.S. Glass, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 266.
- 9 D. Sellmann und L. Zapf, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 807.
- 10 Kurzmitteilung: D. Sellmann und P. Frank, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1107.
- 11 (a) D. Sellmann und U. Kleine-Kleffmann, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 307; (b) D. Sellmann und U. Kleine-Kleffmann, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 315.
- 12 Vgl. dazu die systematische Beeinflussung der Alkylierung von $[\text{Ru}(\text{PR}_3)_2\text{dtd}]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$; $\text{dtd}^{2-} = 2,2,8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathia-2,8-decadien}(2-)$) durch PR_3 -Liganden: D. Sellmann, M. Waeber, G. Huttner und L. Zsolnai, *Inorg. Chim. Acta*, 118 (1986) 49.
- 13 D. Sellmann, H.E. Jonk und H.R. Pfeil, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 171.
- 14 D. Sellmann, G. Binker, M. Moll und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 403.
- 15 Vergl. dazu S. Patai (Hrsg.), *The chemistry of the thiol-group*, J. Wiley and Sons, 1974.
- 16 (a) D. Sellmann und P. Frank, unveröffentlicht. (b) Weitere Einzelheiten zu der Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-52595 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 17 C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2495, 7017.
- 18 F. Vögtle, Kontakte (Merck) 1977, 2. Heft, 26 und dort zit. Lit.
- 19 (a) R.S. Glass, G.S. Wilson und W.N. Setzer, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5068; (b) J.A. Hartmann, R.E. Wolf, B.M. Foxman und S.R. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 131; (c) M.A. Bush und M.R. Truter, Chem. Comm., (1970) 1439; (d) R.E. De Simone und M.D. Glick, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 762.
- 20 D. Bright und M.R. Truter, J. Chem. Soc., (B) 1970, 1544.
- 21 M.T. Ashby und D.L. Lichtenberger, Inorg. Chem., 24 (1985) 636.
- 22 K. Wieghardt, H.-J. Küppers und J. Weiss, Inorg. Chem., 24 (1985) 3067.
- 23 J. Degani und R. Fochi, Synthesis, 7 (1976) 741.
- 24 W. Steinkopf, J. Herold und J. Stöhr, Ber. Deut. Chem. Ges., 53 (1920) 1007.