

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

VI *. SYNTHESE DER FÜNF- UND SECHSZÄHNIGEN THIOETHERTHIOL-LIGANDEN $\text{dp}^{\text{pttd}}\text{-H}_2 = 2,3,11,12\text{-DIBENZO-1,4,7,10,13-}$ PENTATHIATRIDEKAN BZW. $\text{dh}^{\text{thd}}\text{-H}_2 = 2,3,14,15\text{-DIBENZO-1,4,7,10,13,16-}$ HEXATHIAHEXADECAN SOWIE IHRER $\text{Fe}^{\text{II-}}$, $\text{Mo}^0\text{-}$ UND $\text{Mo}^{\text{II-}}$ -CARBONYL-KOMPLEXE **

DIETER SELLMANN* und ULRICH KLEINE-KLEFFMANN

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

(Eingegangen den 5. Juli 1983)

Summary

Hydrolysis of $[\text{Fe}(\text{dp}^{\text{pttd}})\text{CO}]$ by HCl in THF yields the pentadentate thioether-thiol ligand $\text{dp}^{\text{pttd}}\text{-H}_2 = 2,3,11,12\text{-dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecane}$ in the free state. The same principle of synthesis leads also to the hexadentate ligand $\text{dh}^{\text{thd}}\text{-H}_2 = 2,3,14,15\text{-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathiahexadecane}$; $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$ is alkylated by $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{Br}$ to $[\text{Fe}(\text{dh}^{\text{thd}})\text{CO}]$, which is subsequently hydrolyzed. The reaction of $\text{dp}^{\text{pttd}^{2-}}$ salts with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ yields $[\text{Mo}(\text{dp}^{\text{pttd}})(\text{CO})_3]^{2-}$, where the dp^{pttd} ligand functions as tridentate ligand; $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ or $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ yield $[\text{Mo}(\text{dp}^{\text{pttd}})(\text{CO})_2]$ with pentadentate dp^{pttd} . This complex with PMe_3 yields $[\text{Mo}(\text{dp}^{\text{pttd}})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$. The reaction of the potentially hexadentate $\text{dh}^{\text{thd}}\text{-H}_2$ with $\text{Mo}^{\text{II-}}$ -carbonyl complexes yields a mixture of $[\text{Mo}(\text{dh}^{\text{thd}})\text{CO}]$ and $[\text{Mo}(\text{dh}^{\text{thd}})(\text{CO})_2]$. Furthermore, $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dp}^{\text{pttd}})\text{CO}]$, which contains totally chlorinated benzene rings as well as the methylhydrazine complex $[\text{Fe}(\text{dp}^{\text{pttd}})(\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3)]$, were obtained as new derivatives of $[\text{Fe}(\text{dp}^{\text{pttd}})\text{CO}]$.

Zusammenfassung

Hydrolyse von $[\text{Fe}(\text{dp}^{\text{pttd}})\text{CO}]$ mit HCl in THF ergibt den fünfzähligen Thioether-thiol-Liganden $\text{dp}^{\text{pttd}}\text{-H}_2 = 2,3,11,12\text{-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan}$ in freier Form. Das gleiche Syntheseprinzip führt auch zu dem sechszähligen Liganden $\text{dh}^{\text{thd}}\text{-H}_2 = 2,3,14,15\text{-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathiahexadecan}$, wenn $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$ mit $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{Br}$ alkyliert und das gebildete

* V. Mitteilung s. Ref. 1.

** Herrn Prof. Dr. Dres. h. c. Karl Winnacker zu seinem 80. Geburtstag am 21.9.1983 gewidmet.

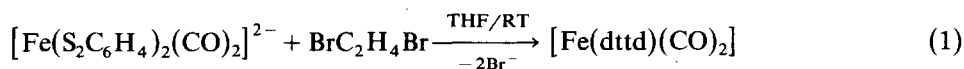
[Fe(dhthd)CO] hydrolysiert wird. Die Umsetzung von dpttd^{2-} -Salzen mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ liefert $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_3]^{2-}$, in dem der dpttd -Ligand nur dreizählig wirkt; mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ oder $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ erhält man $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ mit dpttd als fünfzähligem Liganden. Dieser Komplex ergibt mit PMe_3 $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})\text{PMe}_3]$. Die Reaktion des potentiell sechszähligen dhthd-H_2 mit Mo^{II} -Carbonyl-Komplexen liefert nebeneinander $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ sowie $[\text{Mo}(\text{dhthd})(\text{CO})_2]$. Als neue Derivate von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ wurden fernerhin das in den Benzolkernen vollständig chlorierte $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ sowie der Methylhydrazin-Komplex $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3)]$ erhalten.

Einleitung

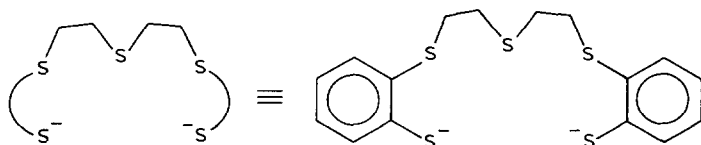
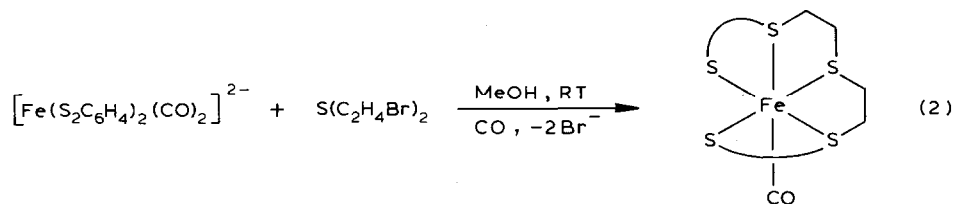
Auf der Suche nach Modellverbindungen für die aktiven Zentren redoxaktiver Metallenzyme besitzen Eisen- und Molybdän-Komplexe mit einer Ligandensphäre von Schwefelatomen besondere Bedeutung wegen ihrer möglichen Beziehung zu Nitrogenasen und Hydrogenasen [2]. Unter diesem Gesichtspunkt untersuchen wir die Reaktivität von Eisen- und Molybdän-Komplexen mit mehrzähligen Thioether-thiol-Liganden. Kürzlich haben wir über die Synthese von $[\text{Fe}(\text{dpttd})]$ -Komplexen berichtet, die als fünfzähligen Schwefel-Liganden das Dianion von $\text{dpttd-H}_2 = 2,3,11,12$ -Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatriecan enthalten [3].

Thioether-thiol-Verbindungen mit Alkylbrücken zwischen den Schwefelatomen, wie z.B. 1,4,7,10-Tetrathiadecan (ttd-H_2), können nach erprobten organischen Synthesemethoden in jeder beliebigen Kettenlänge dargestellt werden [4]. Demgegenüber bereitet die Synthese von aromatischen, längerkettigen Thioether-thiol-Verbindungen, in denen ein Teil der Schwefelatome an Benzolkerne gebunden ist, nach klassischen Verfahren erhebliche Schwierigkeiten; z. B. lässt sich 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan (dttd-H_2) ausgehend von *o*-Aminothiophenol nur in einer aufwendigen 5-Stufensynthese in relativ geringen Ausbeuten erhalten [5].

Im Prinzip wesentlich einfacher kann dieser Ligand durch eine template-Reaktion nach Gl. 1 synthetisiert werden [6]:



Ebenso ist nach Gl. 2 der fünfzählige Ligand dpttd^{2-} zugänglich [3]:



Bisher war es uns jedoch nicht gelungen, die Liganden aus den Komplexen auch abzuspalten und in freier Form als dtttd-H_2 bzw. dpttd-H_2 zu isolieren. Versuche, durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{CO})_2]$ mit H_2S oder Na_2S in alkalischem Medium unter verschiedenen, auch drastischen, Reaktionsbedingungen eine Zersetzung zu Eisensulfid und dtttd^{2-} bzw. dtttd-H_2 zu erzielen, schlugen fehl. Auch gegenüber Säuren schienen solche Komplexe relativ stabil zu sein; z. B. kann man $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in konzentrierter Schwefelsäure auflösen und nach einigen Stunden mit H_2O daraus unzersetzt wieder ausfällen. Freies dpttd-H_2 in reiner Form liess sich bislang auch nicht auf dem für dtttd-H_2 eingeschlagenen Weg erhalten.

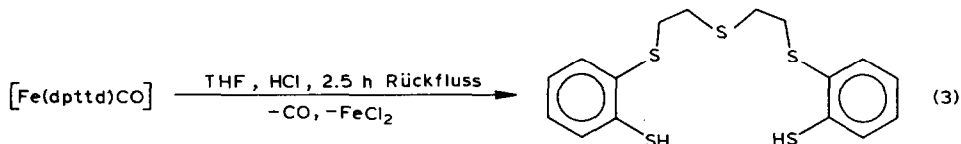
Der Zugang zu den freien Liganden ist jedoch unerlässlich, wenn ihre Koordinationseigenschaften gegenüber anderen Metallen untersucht werden sollen, an denen die Template-Synthesen nicht möglich sind. Auch beim Eisen selbst ist die Untersuchung der Eigenschaften freier Koordinationsstellen in Fragmenten wie $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$ nur möglich, wenn der freie Ligand eingesetzt werden kann.

Wie wir jetzt gefunden haben, lässt sich der dpttd -Ligand aus $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit verdünnter Salzsäure in THF nach Gl. 3 freisetzen. In der Folge zeigte sich, dass diese Methode auch für die Synthese des sechszähligen Liganden $\text{dhthd-H}_2 = 2,3,14,15$ -Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathiahexadecan geeignet ist.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese fünf- und sechszähliger Thioether-thiol-Liganden sowie ihrer Fe^{II} , Mo^0 - und Mo^{II} -Komplexe

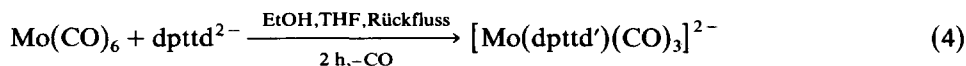
Die Hydrolyse von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ ($\text{dpttd-H}_2 = 2,3,11,12$ -Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan) in siedendem THF mit Salzsäure gemäss Gl. 3,



liefert eine klare gelbe Lösung, aus der sich der fünfzählige S-Ligand dpttd-H_2 als farblose Festsubstanz in hohen Ausbeuten isolieren lässt.

dpttd-H_2 ist in THF, Et_2O und CCl_4 gut, in MeOH und EtOH nur mässig löslich; die spektroskopischen Daten sind in Tab. 3 zusammengefasst (vergl. auch Fig. 2a). Während im Felddesorptions (FD)-Massenspektrum nur das Molekölion auftritt, werden im Elektronenstossionisierung (EI)-Massenspektrum u.a. die in Tab. 1 angegebenen charakteristischen Fragmentationen beobachtet.

Die Isolierung des freien dpttd-H_2 ermöglichte nunmehr die Untersuchung seiner Koordinationseigenschaft auch gegenüber Mo-Zentren. Wenn das Na-Salz dpttd-Na_2 mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ nach Gl. 4 umgesetzt wird,



erhält man eine klare, gelbgrüne Lösung; ihr IR-Spektrum weist das für $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexe typische $\nu(\text{CO})$ -Muster mit Banden bei 1900 und 1790 cm^{-1} sowie eine Schulter bei 1765 cm^{-1} auf (Fig. 1).

Wie bei der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit anderen mehrzähligen S-Liganden [7]

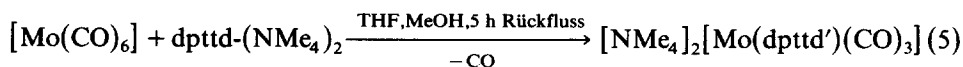
TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM (EI) VON dpttd-H₂

Ion	<i>m/e</i>
[HS·C ₆ H ₄ S·C ₂ H ₄ ·S·C ₂ H ₄ ·SC ₆ H ₄ ·SH] ⁺	370
[HS·C ₆ H ₄ S·C ₂ H ₄ ·S·C ₂ H ₄] ⁺	229
[HS·C ₆ H ₄ S·C ₂ H ₄ ·S] ⁺	201
[HS·C ₆ H ₄ S·C ₂ H ₄] ⁺	169
[HS·C ₆ H ₄ ·S] ⁺	141
[C ₆ H ₄ S] ⁺	108

bleibt die CO-Substitution auch hier offensichtlich auf der Mo(CO)₃-Stufe stehen, so dass der dpttd- nur als dreizähliger dpttd'-Ligand wirkt.

Beim Versetzen der nach Gl. 4 erhaltenen Lösung mit einer EtOH-Lösung von Ph₄AsCl fällt sofort ein pulvriger, gelber Niederschlag mit $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1890, 1780 und 1755 cm⁻¹ aus. Die Substanz erwies sich jedoch nicht als analysenrein; eine weitere Reinigung durch Umkristallisation war aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nicht möglich. Bei der Umsetzung von [Mo(CO)₆] mit dem NMe₄⁺-Salz dpttd-(NMe₄)₂ gemäß Gl. 5



erhält man aus der gelbgrünen Reaktionslösung, die das gleiche $\nu(\text{CO})$ -Spektrum wie

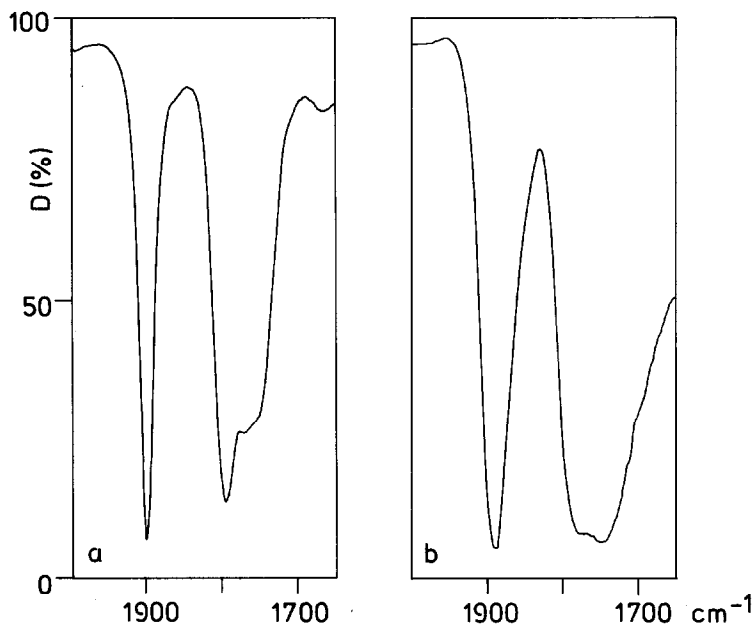
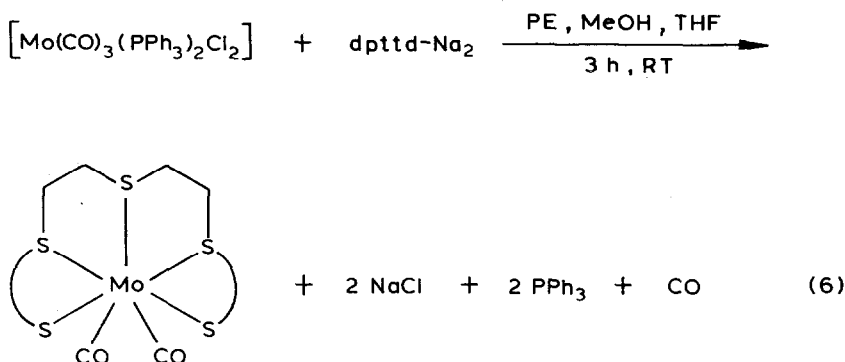


Fig. 1. (a) IR-Lösungsspektrum (EtOH/THF) von [Mo(dpttd')(CO)₃]²⁻; (b) KBr-IR-Spektrum von [NMe₄]₂[Mo(dpttd')(CO)₃].

die Lösung von Gl. 4 aufweist, bei Kühlung auf -24°C eine grüne, hochviskose Substanz; sie lässt sich durch Waschen mit MeOH und Trocknen im HV in ein grünes Pulver überführen und als $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_3]$ charakterisieren. Auch dieses Salz ist gut nur in DMSO löslich. Der $\nu(\text{CO})$ -Bereich im KBr-IR-Spektrum dieses Salzes ist in Fig. 1 wiedergegeben. Im ^1H -NMR-Spektrum in $\text{DMSO}-d_6$ erscheinen die aromatischen Protonen als Multipllett bei 7.0 ppm, die NMe_4^+ -Methylgruppen als Singulett bei 3.1 ppm sowie die Protonen der Methylenbrücke als Multipllett zwischen 2–4 ppm.

Da der potentiell fünfzählige dpttd-Ligand bei der Reaktion mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ nur dreizählig wirkt, wurden seine Koordinationseigenschaften auch gegenüber Mo^{II} -Carbonyl-Verbindungen untersucht. Im Gegensatz zu Mo^0 -weisen $\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})$ -Komplexe häufig siebenfache Koordination auf; ausserdem können ihre CO-Liganden verschiedentlich leicht substituiert werden, wie z.B. bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{dttdd})(\text{CO})_3]$ mit PMe_3 zu $[\text{Mo}(\text{dttdd})(\text{CO})_2\text{PMe}_3]$.

Die Reaktionen mit $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ lieferten – wahrscheinlich wegen der beim Lösen von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ stets auftretenden Zersetzungsreaktionen – nur schwer reproduzierbare Ergebnisse. Bei den weiteren Experimenten wurde deswegen das weniger zersetzliche $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ als Ausgangssubstanz verwendet. Setzt man es, suspendiert in einem Lösungsmittelgemisch aus Petrolether, MeOH und



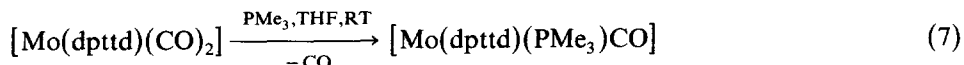
THF (2/1/1), mit dpttd- Na_2 nach Gl. 6 um, scheidet sich ein rotes Pulver ab. Es ist in THF, CH_2Cl_2 und Aceton nur mässig, in DMSO aber gut löslich und kann durch Umkristallisation aus DMSO/Aceton in eine rote kristalline Verbindung überführt werden, die elementaranalytisch sowie spektroskopisch als $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ charakterisiert wurde.

$[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ zeigt im KBr-IR-Spektrum zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1935 und 1880 cm^{-1} ; sie weisen jeweils schwache Schultern bei 1950 und 1870 cm^{-1} auf, die wahrscheinlich auf Koordinationsisomere zurückzuführen sind. Im ^1H -NMR-Spektrum in $\text{DMSO}-d_6$ erscheinen die aromatischen Protonen aufgespalten in zwei Signalgruppen bei 7.2 ppm, die Signale der C_2H_4 -Brücken erstrecken sich über den Bereich von 2–4 ppm. Das im freien Liganden beobachtete Aufspaltungsmuster sowie die chemischen Verschiebungen werden durch die Koordination völlig verändert; verantwortlich dafür ist vermutlich die Symmetrierniedrigung bei der Koordination. Im FD-Massenspektrum wird das Molekülion (mit ^{96}Mo) bei m/e 520 beobachtet.

Bemerkenswert ist die bei der Reaktion nach Gl. 6 bevorzugte Abspaltung von

PPh_3 aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, die auf die im Vergleich zu CO besseren Austrittseigenschaften von PPh_3 zurückgeführt werden kann. Einen gleichen Reaktionsverlauf beobachtet man auch bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]$ mit dtttd-H_2 , die ausschliesslich zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ führt [1].

Während sich z.B. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$ leicht in $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{dtttd}]$ überführen lässt, konnte daraus bislang kein Monocarbonyl-Komplex wie $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{dtttd}]$ oder $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dtttd}]$, $\text{dppe} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}$, erhalten werden; im Gegensatz dazu ist bei $[\text{Mo}(\text{dpptd})(\text{CO})_2]$ eine solche Reaktion nach Gl. 7 leicht möglich.

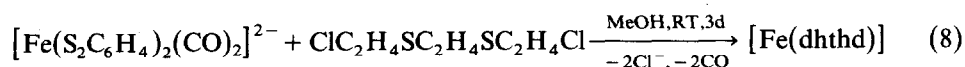


Rührt man eine Suspension von $[\text{Mo}(\text{dpptd})(\text{CO})_2]$ in THF mit einem grossen PMe_3 -Überschuss bei RT, erhält man innerhalb von 15 min eine leuchtend rote Lösung; im IR-Lösungsspektrum tritt dabei eine scharfe $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1810 cm^{-1} auf. Bei Kühlung auf -78°C scheiden sich aus der Lösung rotbraune Mikrokristalle ab, die als $[\text{Mo}(\text{dpptd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ ($\nu(\text{CO})$ (KBr) 1795 cm^{-1}) charakterisiert wurden (Tab. 3). $[\text{Mo}(\text{dpptd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ ist gut löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und THF.

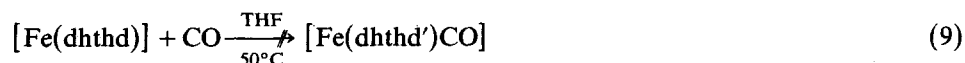
$[\text{Mo}(\text{dpptd})(\text{CO})_2]$ in analoger Weise mit σ -Liganden wie Hydrazin oder Methylhydrazin zu den als potentielle Ausgangsverbindungen für N_2 -Komplexe interessierenden Hydrazin-Komplexen umzusetzen, gelang bisher nicht. In orientierenden Versuchen wurde bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{dpptd})(\text{CO})_2]$ mit Methylhydrazin nur eine vollständige CO-Abspaltung beobachtet, ohne dass sich in den resultierenden Produkten IR-spektroskopisch NH- oder gar N_2 -Banden nachweisen liessen.

$[\text{Mo}(\text{dpptd})(\text{CO})_2]$ stellt den ersten $\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})_2$ -Komplex dar, in dem ausschliesslich Thiolato- und Thioether-Schwefel-Atome als Koliganden fungieren. Seine relativ leichte Zugänglichkeit veranlasste uns, nunmehr die Synthese des zu dpptd-H_2 analogen sechszähligen Liganden $\text{dhthd-H}_2 = 2,3,14,15\text{-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathiahexadecan}$ zu versuchen, um damit zu $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ zu gelangen.

Wenn gemäss Gl. 8 die tiefrote Lösung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ in MeOH mit dem Alkylierungsreagenz 1,8-Dichlor-3,6-dithiaoctan gerührt wird,



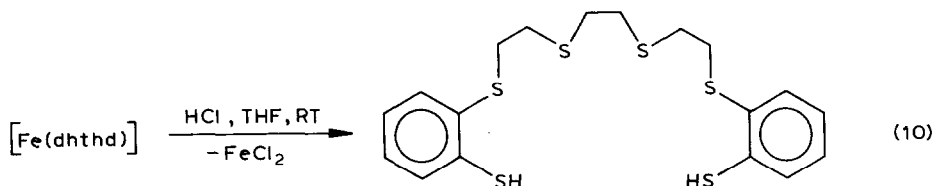
fällt langsam eine ockerfarbene mikrokristalline Substanz aus; sie ist praktisch unlöslich, weist im KBr-IR-Spektrum keine $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auf und wurde elementaranalytisch sowie durch Hydrolyse mit HCl als $[\text{Fe}(\text{dhthd})]$ identifiziert. Beim Versuch, gemäss Gl. 9



mit CO eine Reaktion zu dem Monocarbonyl-Komplex $[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$ zu erzielen, in dem der potentiell sechszählige Ligand dhthd^{2-} nur als fünfzähliger Ligand fungiert, wird auch nach 5 h bei 50°C keine Reaktion beobachtet.

Die Hydrolyse von $[\text{Fe}(\text{dhthd})]$ mit Salzsäure in THF gemäss Gl. 10 verläuft bei

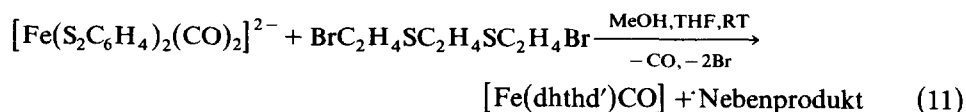
RT rasch.



Die Suspension von $[\text{Fe}(\text{dhthd})]$ wandelt sich bereits nach 10 min in eine klare gelbe Lösung um, aus der sich der freie Ligand dhthd-H_2 in Form eines farblosen Pulvers isolieren lässt, das $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert wird. Im EI-Massenspektrum werden neben dem Moleküllion von dhthd-H_2 bei m/e 430 die in Tab. 2 angegebenen charakteristischen Fragmentionen beobachtet.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CCl_4 (Fig. 2b) weist die Signale der aromatischen Protonen als Multipllett bei 7.1 ppm und die der SH-Protonen als Singulett bei 4.3 ppm auf. Während die Methylenprotonen der C-Atome 5,6,11 und 12 als symmetrisches 14-Linienmultipllett bei 2.8 ppm erscheinen, liefern die Protonen der C-Atome 8 und 9 ein Singulett bei 2.6 ppm; das Intensitätsverhältnis von aromatischen-, SH- sowie Methylenprotonen beträgt 8/2/12.

Da die Darstellung von $[\text{Fe}(\text{dhthd})]$ nach Gl. 8 nur langsam abläuft und relativ geringe Ausbeuten liefert, wurde versucht, durch Verwendung von 1,8-Dibrom-3,6-dithiaoctan als Alkylierungsreagenz die Synthese zu optimieren. Dabei nimmt die Reaktion jedoch gemäss Gl. 11 einen anderen Verlauf:



Aufgrund der schnelleren Alkylierung fällt nämlich noch vor vollständiger Entcarbonylierung schwerlösliches $[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$ aus, das damit einer weiteren Reaktion entzogen ist. Es scheidet sich innerhalb von etwa 3 Stunden aus der tiefroten Reaktionslösung als braunes Pulver ab, das im Gegensatz zu dem nach Gl. 8 erhaltenen Produkt im KBr-IR-Spektrum (Fig. 3) eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1945 cm^{-1} aufweist. Die Schulter der Bande bei 1970 cm^{-1} und die schwache $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2020 cm^{-1} weisen darauf hin, dass sich gleichzeitig auch noch ein $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplex, wahrscheinlich $[\text{Fe}(\text{dhthd}')(\text{CO})_2]$, bildet.

TABELLE 2

EI-MASSENSPEKTRUM VON dhthd-H_2

Ion	m/e
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}]^+$	430
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^+$	289
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}]^+$	261
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^+$	229
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}]^+$	201
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^+$	169
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}]$	141

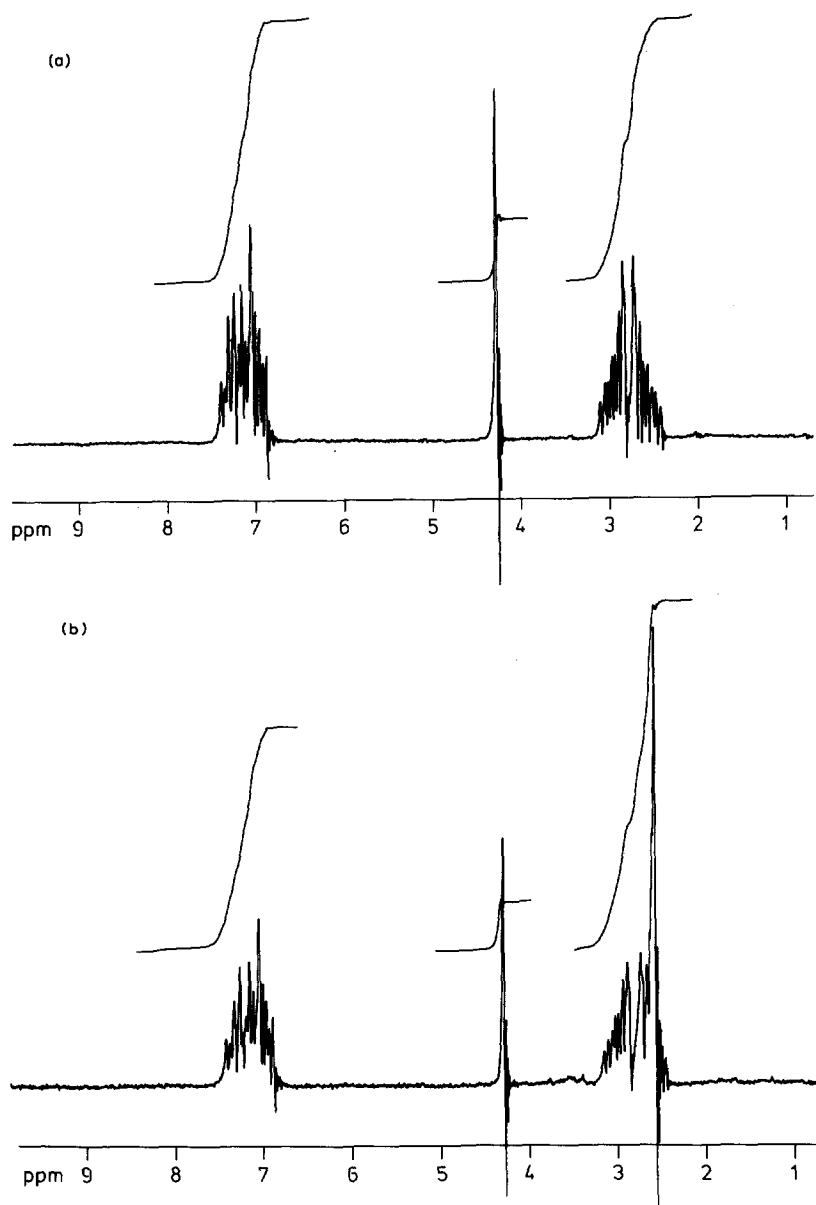
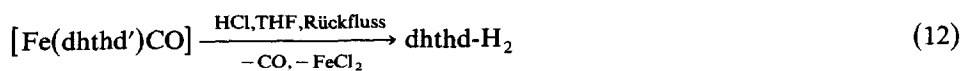


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektrum von (a) dpttd- H_2 und (b) dhthd- H_2 in CCl_4 .

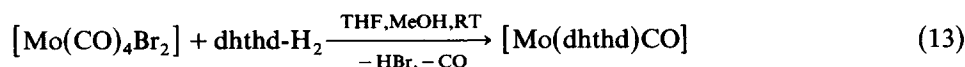
Die Hydrolyse mit HCl in THF gemäss Gl. 12 liefert wieder freies dhthd- H_2 :



Wie bei der Hydrolyse von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ muss auch hier die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt werden. Da das nach Gl. 11 erhaltene Gemisch von Komplexen

ausschliesslich zur Synthese von dhthd-H₂ dienen sollte, wurde auf die Reindarstellung von [Fe(dhthd')CO] verzichtet.

Um das gesuchte [Mo(dhthd)CO] zu erhalten, wurde die Umsetzung gemäss Gl. 13 versucht.



[Mo(CO)₄Br₂] wurde eingesetzt, weil orientierende Versuche mit [Mo(CO)₄Cl₂] unbefriedigend verlaufen waren; aber auch mit [Mo(CO)₄Br₂] wurde kein reiner Monocarbonyl-Komplex erhalten. Während des Zutropfens der "[Mo(CO)₄Br₂]"-Lösung zur dhthd-H₂-Lösung fällt ein braunes Pulver aus, das im KBr-IR-Spektrum (Fig. 4) zwei gleichstarke $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1930 und 1860 cm⁻¹ sowie eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1805 cm⁻¹ aufweist, die auf die gleichzeitige Bildung von [Mo(dhthd')(CO)₂] und [Mo(dhthd)CO] hinweisen.

Das braune Pulver ist unlöslich in Alkoholen und schwerlöslich in THF; es löst sich gut in DMSO, wobei jedoch innerhalb kurzer Zeit eine vollständige Entcarbonylierung beobachtet wird.

Es war daher nicht möglich, durch leichtes Erwärmen eine gezielte CO-Abspaltung aus [Mo(dhthd')(CO)₂] und die ausschliessliche Bildung von [Mo(dhthd)CO] zu erreichen. Auch die Trennung des Substanzgemisches durch Chromatographie war aufgrund von Schwerlöslichkeit und Zersetzung nicht möglich. Die Labilität der [Mo(dhthd)(CO)_x]-Komplexe überrascht um so mehr, weil z.B. [Mo(dpttd)(CO)₂] problemlos aus DMSO umkristallisiert werden kann.

Versuche, durch Variation der Reaktionsbedingungen sowie Einsatz von

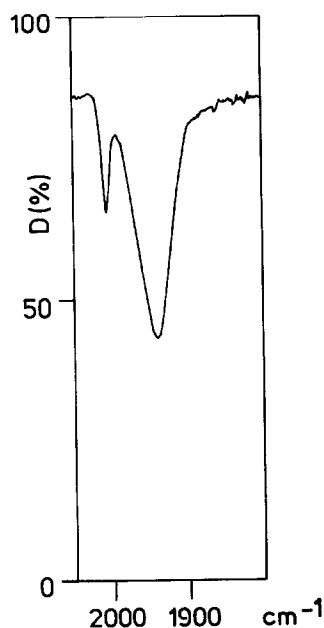


Fig. 3. $\nu(\text{CO})$ -Bereich im KBr-IR-Spektrum des nach Gl. 11 erhaltenen braunen Pulvers.

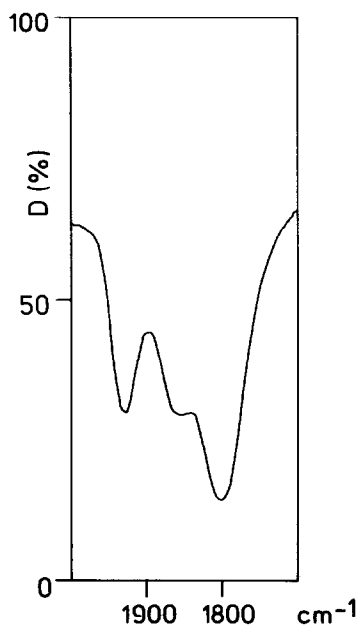


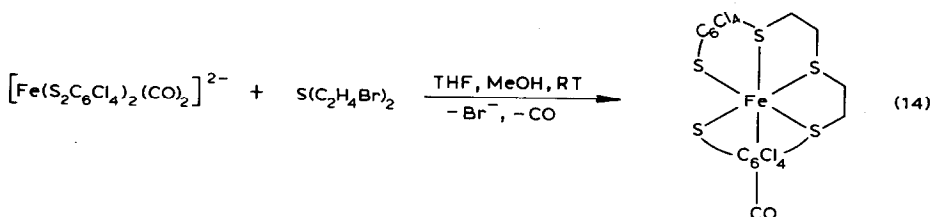
Fig. 4. $\nu(\text{CO})$ -Spektrum (KBr) des Produktes aus Gl. 13.

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ die ausschliessliche Bildung von entweder $[\text{Mo}(\text{dhthd}')(\text{CO})_2]$ oder $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ zu erreichen, verliefen bislang ebenfalls erfolglos.

Synthese von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ -Derivaten

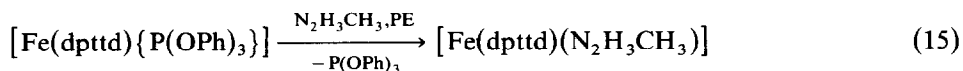
Wie wir kürzlich berichtet haben, scheiterten die Versuche, $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$ zu einem N_2 -Komplex zu oxidieren, bereits daran, dass es extrem schwerlöslich ist und sich in keinem geeigneten Lösungsmittel ohne Zersetzung lösen lässt. Methylsubstitution in den Benzolkernen des dpttd-Liganden von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ führt zu keinen besseren Löslichkeitseigenschaften, wie sich durch die Synthese von 2,3,11,12-Di(tetramethylbenzo)-1,4,7,10,13-pentathiatridecanato-carbonyl-eisen(II) zeigen liess; auf weitere Versuche mit diesem Komplex wurde daher verzichtet [3].

Um zu prüfen, ob sich eventuell durch Halogensubstituenten in den Benzolkernen die Löslichkeit solcher Komplexe günstig beeinflussen lässt, haben wir deshalb gemäss Gl. 14:

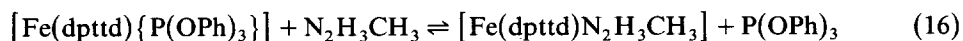


auch das chlosubstituierte Analoge von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$, 2,3,11,12-Di(tetrachlorbenzo)-1,4,7,10,13-pentathiatridecanato-carbonyl-eisen(II), dargestellt. Es ist jedoch auch nicht besser löslich als $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, so dass keine weiteren Umsetzungen damit durchgeführt wurden. Das mikrokristalline, ockerfarbene $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ weist im KBr-IR-Spektrum eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1965 cm^{-1} auf; im EI-Massenspektrum wird das isotopeverbreitete Signal der entcarbonylierten Spezies $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})]^+$ bei m/e 696–704 beobachtet.

Auf der Suche nach weiteren Verbindungen, die als potentielle Vorstufen für Distickstoff-Komplexe dienen sollten, konnte nunmehr in einer überraschend einfachen Reaktion gemäss Gl. 15 $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ synthetisiert werden.



Rührt man $[\text{Fe}(\text{dpttd})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$ in Methylhydrazin bei RT, so ist praktisch ausser einer schwachen Rotfärbung des Methylhydrazins keine Reaktion zu beobachten; auch nach Erwärmen auf ca. 45°C liegt der rotbraune Phosphit-Komplex immer noch ungelöst in $\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3$ vor. Versetzt man diese Suspension jedoch mit Petrolether, PE, um gemäss Gl. 16 im Gleichgewicht befindliches $\text{P}(\text{OPh})_3$



aus der Methylhydrazin-Phase zu entfernen, so erhält man durch kräftiges Rühren bei RT schon nach wenigen Minuten eine klare, tiefrote Methylhydrazin-Phase, die mit der farblosen Petrolether-Phase überschichtet ist. Abdekantieren des Petrolethers und erneute Zugabe von frischem Petrolether ergeben schliesslich eine Methylhydrazin-Lösung, aus der sich bei 50°C durch langsame Zugabe von MeOH gelbe Kristalle von $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ ausfällen lassen.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ ist praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei Versuchen, es z.B. in MeOH, THF oder Et_2O zu lösen, wandeln sich die gelben Kristalle binnen weniger Minuten in ein braunes Pulver um. Es weist elementaranalytisch keinen Stickstoff auf und stellt wahrscheinlich $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ dar. Mit DMSO wird kurzfristig eine Lösung erhalten, aus der sich aber nach ca. 30–60 Sekunden ein braungrünes Pulver, vermutlich $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$, abscheidet. Löslich ist $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ nur in Methylhydrazin; es liess sich deshalb nur IR- und massenspektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisieren.

Im KBr-IR-Spektrum werden drei $\nu(\text{NH})$ -Banden bei 3260, 3180 und 3130 cm^{-1} sowie eine $\delta(\text{NH}_2)$ -Absorption bei 1590 cm^{-1} beobachtet. Das Molekülion von $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ lässt sich auch im FD-Massenspektrum nicht beobachten; 15-Masseneinheiten tiefer bei m/e 455 erscheint jedoch ein Signal, das der entmethylierten Spezies $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3)]^+$ zugeordnet werden kann. Bei m/e 424 erscheint das für $[\text{Fe}(\text{dpttd})]$ -Komplexe typische $[\text{Fe}(\text{dpttd})]^+$ -Fragmention. Methylhydrazin-Lösungen von $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ weisen beim Erwärmen von 0 auf 40°C einen reversiblen Farbwechsel von orange nach grün auf; sowohl aus der orangen wie aus der grünen Lösung werden beim Versetzen mit MeOH gelbe Kristalle ausgeschieden.

Wenn man die Synthese von $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ gemäss Gl. 15 bei 20°C durchführt und anschliessend bei $5\text{--}10^\circ\text{C}$ mit MeOH ausfällt, erhält man grüne Kristalle. Sie weisen zwar die praktisch gleichen elementaranalytischen Daten wie die gelben Kristalle, im KBr-IR-Spektrum jedoch fünf $\nu(\text{NH})$ -Banden bei 3280, 3250, 3200, 3160 und 3100 cm^{-1} sowie eine $\delta(\text{NH}_2)$ -Bande bei 1600 cm^{-1} auf. Wahrscheinlich handelt es sich bei den grünen Kristallen um ein metastabiles Isomeres. Nach Auflösen in Methylhydrazin und Ausfällen mit MeOH bei 50°C erhält man wiederum die gelben Kristalle.

Oxidationsversuche an $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ in DMSO sowie in Methylhydrazin ergaben keine Hinweise auf die Bildung von N_2 -Komplexen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt und - soweit möglich - IR-spektroskopisch verfolgt. IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer IMR 16 der Fa. Zeiss, Massenspektren auf dem MAT 212 der Fa. Varian und ^1H -NMR-Spektren auf einem JNM-PMX 60 der Fa. Jeol aufgenommen.

o-Benzoldithiol [8], Tetrachlor-*o*-benzoldithiol [9], Bis[β -bromethyl)sulfid [10], 1,8-Dichlor-3,6-dithiaoctan [11], 1,8-Dibrom-3,6-dithiaoctan [12], $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ [13], $[\text{Mo}(\text{CO}_4)\text{Br}_2]$ [14], $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ [13] und $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ [3] wurden nach der angegebenen Literatur dargestellt.

Synthesen

dpttd-H₂

2 g (4.4 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ werden in 200 ml THF mit 1.8 ml konz. HCl solange zum Sieden erhitzt (ca. 2.5 h), bis eine klare, gelbe Lösung vorliegt. Das THF wird abkondensiert und der Rückstand viermal mit je 10 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten Et_2O -Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert.

Abkondensieren des Et_2O ergibt ein gelbbraunes Öl, das in 15 ml CCl_4 aufgenommen wird, wobei schwarzbraune Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben. Die CCl_4 -Lösung wird über $\text{SiO}_2/60$ filtriert, das 3 × mit je 10 ml CCl_4 nachgewaschen wird. Abkondensieren des CCl_4 und Umkristallisation ($20/-78^\circ\text{C}$) des zurückbleibenden farblosen Öls aus Et_2O ergeben 1.3 g dpttd-H_2 (80% d.Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$). Fp. 22°C .

Elementaranalyse: Gef.: C, 52.03; H, 4.99; S, 42.6. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_5$ (370.3) ber.: C, 51.85; H, 4.86; S, 43.29%.

$[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{dpttd}')(\text{CO})_3]$

0.5 g (1.35 mmol) dpttd-H_2 werden mit 1.3 ml 20%iger $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ -Lösung und 0.36 g (1.35 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 20 ml THF/MeOH (1/3) 5 h unter Rückfluss erhitzt. Bei anschliessender Kühlung der grüngelben Lösung auf -24°C scheidet sich eine grüne, viskose Substanz ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und die viskose Substanz mit MeOH und Et_2O gewaschen. Nach Trocknen im HV erhält man als pulverige, grüne Festsubstanz 230 mg $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{dpttd}')(\text{CO})_3]$. (24% d. Th. bez. auf dpttd-H_2)

Elementaranalyse: Gef.: C, 45.85; H, 5.96; N, 3.96. $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{S}_5\text{N}_2\text{Mo}$ (696.76) ber.: C, 46.54; H, 5.79; N, 4.02%.

$[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$

370 mg (1 mmol) dpttd-H_2 werden in 5 ml MeOH/5 ml THF gelöst und mit einer Lösung aus 50 mg Na (2 mmol) in 5 ml MeOH metalliert. Nach Zugabe von 10 ml Petrolether wird die klare Lösung mit 780 mg (1 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ versetzt und bei RT gerührt. Die zunächst gelbe Suspension wandelt sich innerhalb von 3 h in eine orangerote um. Der Feststoff wird abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 400 mg orangerotes $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ (78% d. Th. bez. auf dpttd-H_2). Umkristallisation erfolgt durch Versetzen einer bei 20°C gesättigten DMSO-Lösung mit der doppelten Menge Aceton; bei Kühlung auf -24°C kristallisiert analysenreines $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ aus.

Elementaranalyse: Gef.: C, 41.41; H, 3.24. Molmasse: 520 (massenspektroskopisch (FD) bez. auf ^{96}Mo). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_5\text{Mo}$ (520.51) ber.: C, 41.53; H, 3.10%.

$[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$

100 mg (0.19 mmol) $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ und 0.5 ml PMe_3 werden in 10 ml THF 1.5 h bei RT gerührt. Nach Filtration der leuchtend roten Lösung über 5 g Kieselgel 60 wird auf -78°C gekühlt. Das auskristallisierte $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ wird abfiltriert, zweimal mit Et_2O gewaschen und 6 h im HV getrocknet. Ausbeute 60 mg (55% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 42.38. H, 4.61. Molmasse: 568 (massenspektroskopisch, FD). $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{OS}_5\text{PMo}$ (568.57) ber.: C, 42.25; H, 4.43%.

dhthd-H_2

(a) $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$. 850 mg (6 mmol) *o*-Benzoldithiol in 50 ml MeOH werden mit einer Lösung aus 280 mg (12 mmol) Na in 30 ml MeOH metalliert. Nach Zugabe von 0.6 g (3 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird 10 min bei RT gerührt und anschliessend 2 h CO eingeleitet. Man erhält eine klare, tiefrote Lösung mit 3 mmol $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$.

(b) $[\text{Fe}(\text{dhthd})]_x$. 3 mmol $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ in 80 ml MeOH werden mit 660 mg (3 mmol) 1,8-Dichlor-3,6-dithiaoctan in 60 ml MeOH versetzt und 2–3 d bei RT gerührt. Die aus der tiefroten Lösung ausgefallenen ockerfarbenen Mikrokristalle werden abfiltriert, mit MeOH sowie Et_2O gewaschen und 8 h im HV getrocknet. Ausbeute: 300 mg $[\text{Fe}(\text{dhthd})]_x$. (20% d. Th. Bez. auf $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 44.34; H, 4.30. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{S}_6\text{Fe}$ (484.54) ber.: C, 44.62; H, 4.16%.

(c) $[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$. Zu 3 mmol $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ in 80 ml MeOH werden bei RT innerhalb von 10 min 980 mg 1,8-Dibrom-3,6-dithiaoctan in 20 ml THF/20 ml MeOH getropft. Nach 3.5 h Rühren wird das ausgefallene braune Pulver abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und 5 h im HV getrocknet. Ausbeute: 1.1 g braunes Pulver, das vorwiegend aus $[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$ besteht. (ca. 70% d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$).

(d) dhthd-H_2 . 2.4 g (~ 4.5 mmol) $[\text{Fe}(\text{dhthd})]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$ werden in 150 ml THF mit 2 ml konz. HCl etwa 1 h bis zur Bildung einer klaren gelben Lösung zum Sieden erhitzt. Nach Abkondensieren des THF wird der gelbbraune, viskose Rückstand fünfmal mit je 20 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten gelben Et_2O -Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und über 5 g Kieselgel filtriert; das SiO_2 wird zweimal mit je 10 ml Et_2O nachgewaschen. Die nunmehr farblose Et_2O -Lösung wird auf -78°C gekühlt. Während 1 d fällt farbloses dhthd-H_2 aus, das bei -30°C filtriert und anschliessend bei RT im HV getrocknet wird. Ausbeute: 1.1 g dhthd-H_2 (Fp. 59°C) (51% d. Th. bez. auf den Fe-Komplex). Elementaranalyse: Gef.: C, 50.18; H, 5.18; S, 42.7. Molmasse: 430 (massenspektrometrisch). $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{S}_6$ (430.54) ber.: C, 50.21; H, 5.11; S, 44.67%.

Versuch zur Synthese von $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$

Zu 115 mg (0.27 mmol) dhthd-H_2 in 70 ml MeOH/10 ml THF werden bei 50°C innerhalb von 10 min 100 mg (0.27 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ in 20 ml MeOH getropft. Das ausgefallene braune Pulver wird abfiltriert mit MeOH und Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 120 mg. Elementaranalyse: Gef.: C, 39.22; H, 3.09. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{S}_6\text{OMo}$ (552.6) ber.: C, 41.29; H, 3.64%.

$[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$

Zu 65 mg (1.2 mmol) MeONa in 30 ml THF/MeOH (1/1) werden 150 mg (0.54 mmol) Tetrachlor-*o*-benzoldithiol gegeben. Unter gleichzeitiger CO-Einleitung werden 55 mg (0.27 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugefügt; nach weiterem 60 min CO-Einleiten wird in die klare tiefrote Lösung innerhalb von 3 min eine Lösung von 65 mg (0.27 mmol) Bis-(β -bromethyl)sulfid in 4 ml THF/MeOH (1/1) getropft. Während 2-stündigem Rühren unter CO fallen aus der Lösung feine, hellbraune Kristalle aus, die abfiltriert und nach Waschen mit MeOH und Et_2O im HV getrocknet werden. Man erhält 90 mg mikrokristallines $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ (46% d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 27.89; H, 1.34. $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{OS}_5\text{Cl}_8\text{Fe}$ (727.99) ber.: C, 28.05; H, 1.11%.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$

Eine Suspension von 1 g (1.36 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$ in 6 ml Methylhydrazin wird durch kräftiges Rühren bei RT fünfmal mit je 10 ml Petrolether

TABELLE 3
AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN

Verbindung	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (ppm) rel. TMS	MS (m/e)
dpttd-H ₂	$\nu(\text{SH})$ 2520 ^a	7.1 ^b ($\delta(\text{Ar}), \text{m}$) 4.3 ($\delta(\text{SH}), \text{s}$) 2.8 ($\delta(\text{CH}_2), \text{m}$)	[dpttd-H ₂] ⁺ 370 (EI/FD)
dhthd-H ₂	$\nu(\text{SH})$ 2520 ^a	7.1 ^b ($\delta(\text{Ar}), \text{m}$) 4.3 ($\delta(\text{SH}), \text{s}$) 2.8 ($\delta(\text{CH}_2), \text{m}$) 2.6 ($\delta(\text{CH}_2), \text{s}$)	[dhthd-H ₂] ⁺ 430 (EI/FD)
[NMe ₄] ₂ [Mo(dpttd')(CO) ₃]	$\nu(\text{CO})$ 1900 ^a 1790 mit Schulter bei 1765	7.0 ^c ($\delta(\text{Ar}), \text{m}$) 2-4 ($\delta(\text{CH}_2)$) 3.1 ($\delta(\text{CH}_3), \text{s}$)	
[Mo(dpttd)(CO) ₂]	$\nu(\text{CO})$ 1935 ^a 1880	7.2 ^c ($\delta(\text{Ar}), \text{m}$) 2-4 ($\delta(\text{CH}_2)$)	[Mo(dpttd)(CO) ₂] ⁺ 520 (FD)
[Mo(dpttd)(PMe ₃)(CO)]	$\nu(\text{CO})$ 1795 ^a $\nu(\text{CO})$ 1810 ^e	7.2 ^d ($\delta(\text{Ar}), \text{m}$) 1.8-3.8 ($\delta(\text{CH}_2)$) 1.75 ($\delta(\text{CH}_3), \text{d}$)	[Mo(dpttd)PMe ₃ (CO)] ⁺ 568 (FD)
[Fe(Cl ₈ -dpttd)CO]	$\nu(\text{CO})$ 1965 ^a	—	[Fe(Cl ₈ -dpttd)] ⁺ 696-704 (EI)
[Fe(dpttd)(N ₂ H ₃ CH ₃)]	$\nu(\text{NH})$ 3260 ^a 3180 3130	—	[Fe(dpttd)(N ₂ H ₃)] ⁺ 455 (FD)

^a In KBr ^b In CCl₄ ^c In DMSO-*d*₆ ^d In CD₂Cl₂ ^e In THF; s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett.

extrahiert, wobei die Suspension in eine Lösung übergeht. Nach der letzten Extraktion wird die klare, tiefrote Methylhydrazinlösung auf 45°C erwärmt und unter Rühren langsam mit 20 ml MeOH versetzt, wobei gelbes, kristallines [Fe(dpttd)(N₂H₃CH₃)] ausfällt, das bei -30°C abfiltriert und mit kaltem MeOH sowie Et₂O gewaschen wird. Nach Trocknen im HV (zunächst bei -10°C und schliesslich bei RT) erhält man 0.47 g gelbes [Fe(dpttd)(N₂H₃CH₃)] (74% d. Th. bez. auf [Fe(dpttd)(P(OPh)₃)]).

Elementaranalyse: Gef.: C, 43.15; H, 4.63; N, 5.98. C₁₇H₂₂N₂S₃Fe (470.49) ber.: C, 43.39; H, 4.71; N, 5.95%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – und durch eine Spende der Dr. Otto Röhm Stiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Literatur

- 1 D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger und K.H. Claus, Z. Naturforsch, B, 38 (1983) 961.
- 2 Vergl. dazu z.B. A.W. Addison, W.R. Cullen, D. Dolphin und B.R. James (Eds.), Biological Aspects of Inorganic Chemistry, J. Wiley and Sons, New York, 1977.

- 3 D. Sellmann und U. Kleine-Kleffmann, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 307.
- 4 J. Bradshaw, *J. Heterocycl. Chem.*, 11 (1974) 45.
- 5 D. Sellmann und E. Böhlen, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1026.
- 6 D. Sellmann, H.E. Jonk und H.R. Pfeil, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 171.
- 7 D. Sellmann und J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 343.
- 8 I. Degani und R. Fochi, *Synthesis*, 7 (1976) 741.
- 9 (a) Josef Píkl, Polychlorbenzenedithiols, U.S. Patent 2, 842, 578 Jul. 8. 1958; (b) M.J. Baker-Hawkes, E. Billing und Harry B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4870; (c) J.A. McCleverty, N.M. Atherton, J. Locke, E.J. Wharton und C.J. Winscom, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6082.
- 10 W. Steinkopf, J. Herold und J. Stöhr, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 53 (1920) 1007.
- 11 (a) G.M. Benett und E.M. Whincop, *J. Chem. Soc.*, 119 (1921) 1860; (b) C. Price und R. Roberts, *J. Org. Chem.*, 12 (1947) 265.
- 12 Analog zu den in 11a bzw. 10 angegebenen Vorschriften.
- 13 R. Colton und J.B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 1143.
- 14 J.A. Bowden und R. Colton, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 2657.