

ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

III *. EISEN(II)-KOMPLEXE MIT DEM NEUEN FÜNFZÄHNIGEN THIOL-THIOETHER-LIGANDEN

dpttd-H₂ = 2,3,11,12-DIBENZO-1,4,7,10,13-PENTATHIATRIDEKAN,
SYNTHESE UND REAKTIONEN VON KOMPLEXEN DES TYP [Fe(dpttd)L],
L = CO, PR₃, DMSO, DMF, N₂H₄

DIETER SELLMANN* und ULRICH KLEINE-KLEFFMANN

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

(Eingegangen den 8. Dezember 1982)

Summary

Alkylation of $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ with $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ yields loosing one CO ligand the monocarbonyl complex $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, where dpttd represents the dianion of the novel pentadentate thioether-thiol ligand dpttd-H₂ = 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan. The extremely stable $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ forms several coordination isomers with different $\nu(\text{CO})$ frequencies. Dependent on the reaction conditions, the thermal or photochemical reaction of $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ with $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ yields $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2.3}]$ or $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)] \cdot \text{THF}$; the latter can also be obtained from $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{P}(\text{OPh})_3)]$ and N_2H_4 in THF at 5–10°C. The CO ligand of $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ can be substituted thermally by PMe_3 , PEt_3 , PMePh_2 or $\text{P}(\text{OPh})_3$ yielding the corresponding phosphine and phosphite complexes, but CO substitution by PPh_3 does not take place. Dissolution of $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2.3}]$ in dimethyl sulfoxide (DMSO) leads to $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{DMSO})]$, which yields $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{DMF})]$ at 80°C in dimethyl formamide (DMF). $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ is stable to air in the solid state as well as in solution, however, it decomposes on oxidation by H_2O_2 , I_2 , Br_2 or *N*-bromosuccinimide loosing CO and with destruction of the sulfur ligand. All complexes are not very soluble or hardly soluble in all common solvents; this is also found for methyl-substituted $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, which is obtained from $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{Me}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ and $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$. Oxidation or thermal decomposition of the N_2H_4 complexes yields $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$, from which $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ regenerates rapidly on treatment with CO.

* II. Mitteilung siehe Ref. [1].

Zusammenfassung

Die Alkylierung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ mit $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ ergibt unter CO-Abspaltung den Monocarbonylkomplex $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit dem Anion des neuen fünfzähligen Thioether-thiol-Liganden $\text{dpttd-H}_2 = 2,3,11,12$ -Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan. Das ausserordentlich stabile $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ bildet mehrere Koordinationsisomere mit unterschiedlichen $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen. Die thermische oder photochemische Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ ergibt abhängig von den Reaktionsbedingungen $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2,3}]$ oder $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)] \cdot \text{THF}$, das auch aus $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$ und N_2H_4 in THF bei $5-10^\circ\text{C}$ erhalten wird. Der CO-Ligand in $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ lässt sich thermisch auch durch PMe_3 , PEt_3 , PMePh_2 bzw. $\text{P}(\text{OPh})_3$ substituieren, wobei die entsprechenden Phosphin bzw. Phosphit-Komplexe gebildet werden; eine CO-Substitution mit PPh_3 gelingt nicht. Beim Auflösen von $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2,3}]$ in Dimethylsulfoxid (DMSO) bildet sich $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{DMSO})]$, das in Dimethylformamid (DMF) bei 80°C $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{DMF})]$ liefert. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ ist in fester Form wie in Lösung luftstabil, erleidet jedoch bei der Oxidation mit H_2O_2 , I_2 , Br_2 oder *N*-Bromsuccinimid unter CO-Abspaltung und Zerstörung des Schwefelliganden Zersetzung. Alle Komplexe weisen nur mässige bis sehr geringe Löslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln auf; dies gilt auch für das methylsubstituierte Analoge von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, das aus $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{Me}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ und $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ erhalten wird. Die Oxidation oder thermische Zersetzung der N_2H_4 -Komplexe ergibt $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$, das mit CO rasch $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ zurückbildet.

Einleitung

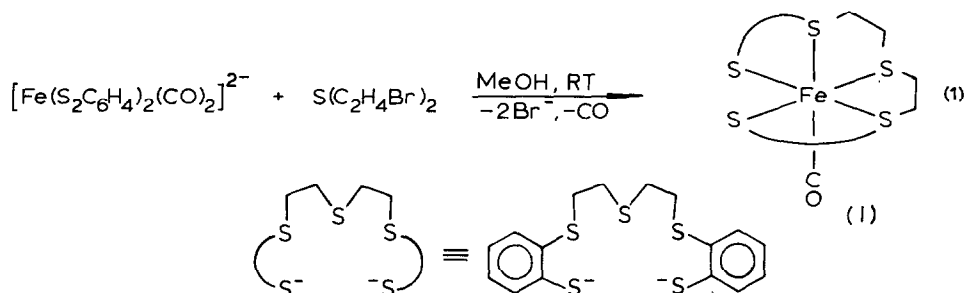
Die gezielte Beeinflussung der Reaktivität von Übergangsmetallzentren durch Liganden mit Schwefel-Donor-Funktionen ist ein zentrales, bislang ungelöstes Problem bei der Suche nach "bioanorganischen" Modellverbindungen für redoxaktive Enzyme, z.B. Nitrogenase [2]. In diesem Zusammenhang untersuchen wir seit einiger Zeit die Koordination von kleinen Molekülen wie CO, N_2H_4 oder Phosphinen an Fe^{II} -Zentren in einer Thiolato-Thioether-Ligandensphäre.

Wir erhielten dabei Komplexe, wie z.B. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ oder $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ ($\text{dttd-H}_2 = 2,3,8,9$ -Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan), in denen die Fe-Zentren pseudooktaedrisch von vier Thiolato- bzw. Thioether-Atomen sowie zwei CO-Liganden umgeben sind. Diese Komplexe besitzen labile Fe-CO-Bindungen; z.B. spaltet $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ beim Erwärmen relativ leicht CO ab, wobei sich zunächst das wahrscheinlich zweikernige $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dttd}]_2$ und schliesslich das völlig entcarbonylierte vielkernige $[\text{Fe}(\text{dttd})]_x$ bilden. Bereits $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dttd}]_2$ ist praktisch unlöslich in allen geeigneten Lösungsmitteln [3].

Die Labilität der Fe-CO-Bindungen sowie vor allem die Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte erschwerten weitere Untersuchungen erheblich. Dies veranlasste uns, zu untersuchen, ob sich mit einem fünfzähligen Thiolato-Thioether-Liganden die Fe-CO-Bindung stabilisieren und insbesondere die Löslichkeit der Komplexe erhöhen lässt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ mit Bis(β -bromethyl)sulfid gemäss Gl. 1, fällt noch während des Zutropfens des Alkylierungsreagens aus der tiefroten



Lösung mikrokristallines, kupferfarbenes $[\text{Fe}(\text{dp}t\text{td})\text{CO}]$ (I) aus ($\text{dp}t\text{td}-\text{H}_2 = 2,3,11,12$ -Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecen). An Hand von IR-Lösungsspektren lässt sich die Reaktion verfolgen. Die zunächst beobachteten $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ bei 1995 und 1945 cm^{-1} verschwinden nach stöchiometrischer Zugabe des Bis(β -bromethyl)sulfids; stattdessen weist das IR-Spektrum zwei neue $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2010 und 1965 cm^{-1} auf, die dem monoalkylierten Zwischenprodukt $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{SC}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})(\text{CO})_2]^-$ zugeordnet werden. Während bei anschliessendem Rühren bei RT das in MeOH unlösliche I aus der Reaktionslösung auskristallisiert, lässt sich eine Intensitätsabnahme der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden bis zum vollständigen Verschwinden beobachten.

Führt man die Alkylierung in THF durch, kann man aufgrund der Löslichkeit von $[\text{Fe}(\text{dp}t\text{td})\text{CO}]$ in THF den Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch besser verfolgen, da auch die Entwicklung der $\nu(\text{CO})$ -Absorption von $[\text{Fe}(\text{dp}t\text{td})\text{CO}]$ bei 1975 cm^{-1} zu beobachten ist (siehe Fig. 1).

Das aus der MeOH- bzw. THF-Reaktionslösung auskristallisierte kupferfarbene Produkt weist im KBr-IR-Spektrum - zunächst überraschend - drei nahezu gleichstarke $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1970, 1960 und 1943 cm^{-1} auf. Löst man die Kristalle in THF, CH_2Cl_2 , Aceton oder DMSO, so lässt sich im IR-Lösungsspektrum aber wieder nur noch eine scharfe $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1975 cm^{-1} beobachten.

Das Auftreten von drei $\nu(\text{CO})$ -Banden könnte auf einen Kristallgittereffekt zurückzuführen sein; aufgrund der nachfolgend beschriebenen Beobachtungen nehmen wir jedoch an, dass es eher durch eine Isomerisierung zustande kommt.

Bei der Synthese von $[\text{Fe}(\text{dp}t\text{td})\text{CO}]$ in MeOH wird durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 15°C bereits eine deutliche Anreicherung der Spezies mit der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1960 cm^{-1} beobachtet. Weitere Versuche bei 0 bzw. -10°C führten schliesslich zu einem kristallinen, kupferfarbenen Produkt, welches im KBr-IR-Spektrum nur noch eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1960 cm^{-1} aufweist (siehe Fig. 2).

Die ^1H -NMR- und Massenspektren sowie die Elementaranalysen der in MeOH, in THF oder bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Proben von $[\text{Fe}(\text{dp}t\text{td})\text{CO}]$ stimmen jeweils überein.

$[\text{Fe}(\text{dp}t\text{td})\text{CO}]$ ist gut löslich in DMSO, DMF und Pyridin, mässig löslich in THF,

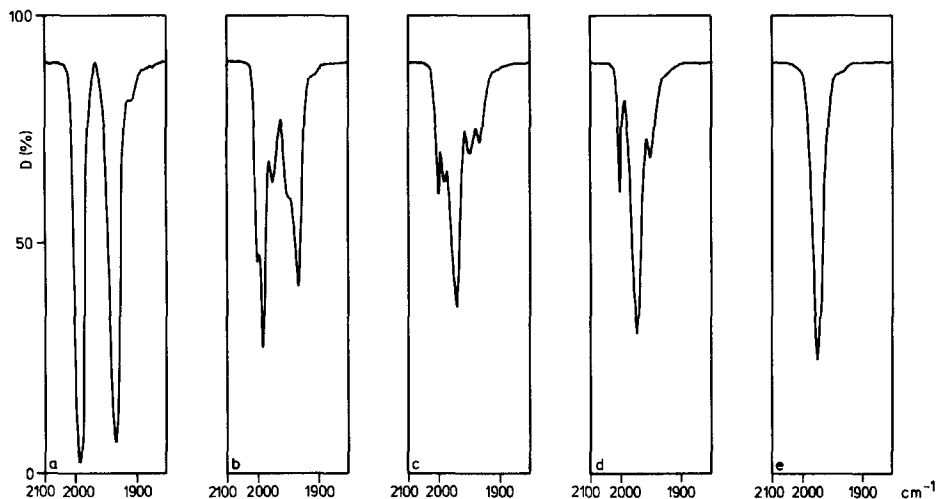


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -Spektren einer THF-Lösung: (a) von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$; (b) nach Zugabe der stöchiometrischen Menge von $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ zur Lösung a; (c) nach 30 min Rühren bei RT; (d) nach 90 min Rühren bei RT; (e) nach 15 min Erhitzen der Lösung auf 35°C .

CH_2Cl_2 und CHCl_3 und unlöslich in Hexan sowie Methanol; eine kryoskopische Molmassenbestimmung in DMSO ergab zwar keine sehr genauen Resultate, zeigte aber eindeutig, dass ein einkerniger Komplex vorliegt. Im ^1H -NMR-Spektrum in $\text{DMSO}-d_6$ erscheinen die Protonensignale der *o*-substituierten Benzolringe als AA'/BB'-System in 2 Signalgruppen bei 6.95 und 7.45 ppm; die C_2H_4 -Protonen liefern ein Spektrum höherer Ordnung mit Signalen zwischen 1.85 und 3.7 ppm. Die Integration ergibt das korrekte Verhältnis von aromatischen zu C_2H_4 -Protonen.

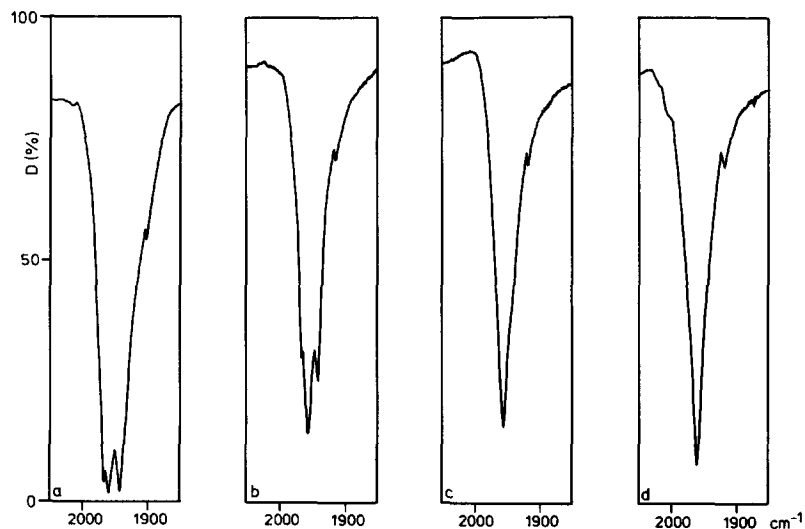


Fig. 2. KBr-IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$ bei (a) 25°C ; (b) 15°C ; (c) 0°C ; (d) -10°C in MeOH dargestellt.

Bei den in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommenen FD-Massenspektren (FD = Felddesorption) liess sich der Molpeak von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$ bei m/e 452 nicht beobachten. Stattdessen konnte aber stets bei m/e 424 das Signal der entcarbonylierten Spezies $[\text{Fe}(\text{dpptd})]^+$ registriert werden.

Die Beobachtung, dass je nach Reaktionsbedingungen für $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$ unterschiedliche $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im Festkörper-IR-Spektrum beobachtet werden, die ^1H -NMR- und Massenspektren sowie die Elementaranalysen aber identisch sind, wird durch eine Koordinationsisomerisierung gedeutet. Durch Umentorichtung des fünfzähligen Schwefelliganden können verschiedenartige S-Atome in *trans*-Stellung zum CO-Liganden gelangen und dessen $\nu(\text{CO})$ -Frequenz somit unterschiedlich beeinflussen. Drei mögliche Koordinationsisomere sind in Fig. 3 schematisch dargestellt; es ist allerdings bislang nicht möglich, den einzelnen Isomeren exakt die verschiedenen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zuzuordnen.

Da in Lösung nur eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption beobachtet wird, kann angenommen werden, dass die Isomerisierung leicht erfolgt, der Ligand also fluktuiert. Solche Fluktuationen von Thioether-Liganden wurden von uns bereits für $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtddd}]$ (dtddd = 3,4,9,10-Dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecan) diskutiert [1], für Komplexe mit "einfachen" Dithioether-Liganden wie z.B. $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_3)]$, kürzlich ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen [4].

Die Bildung des Produkts mit nur einer $\nu(\text{CO})$ -Absorption wird dann durch das Einfrieren der Fluktuation bewirkt. Durch die *cis*-Konfiguration der Ausgangsverbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ ist die Anordnung der S-Atome vorgegeben; sie bleibt auch bei der anschliessenden verbrückenden Alkylierung erhalten, so dass sich ausschliesslich nur eine Spezies bildet.

Bemerkenswert ist die thermische Stabilität von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$ verglichen mit anderen $\text{Fe}(\text{CO})(\text{Schwefelligand})$ -Komplexen. So können Lösungen des Komplexes in DMSO längere Zeit auf 100°C erhitzt werden, ohne dass eine CO-Abspaltung auftritt. Stets tritt jedoch - auch schon bei RT - die Isomerisierung unter Bildung der drei Isomeren mit verschiedenen $\nu(\text{CO})$ -Banden ein.

Wird z.B. eine Probe des reinen Isomeren von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$, das im KBr-IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1960 cm^{-1} aufweist, in einem der obengenannten Lösungsmittel gelöst, so zeigt das IR-Lösungsspektrum ebenfalls nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande, allerdings bei 1975 cm^{-1} . Nach Auskristallisation bzw. Ausfällen wird im KBr-IR-Spektrum wieder das Isomerengemisch von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$ mit den drei charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1970, 1960 und 1945 cm^{-1} beobachtet.

Aufgrund dieser Beobachtung und der schnelleren Synthese des Isomerengemisches wurde bei den weiteren Umsetzungen ausschliesslich dieses Isomerengemisch eingesetzt.

Nimmt man die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen als qualitativen Massstab für die

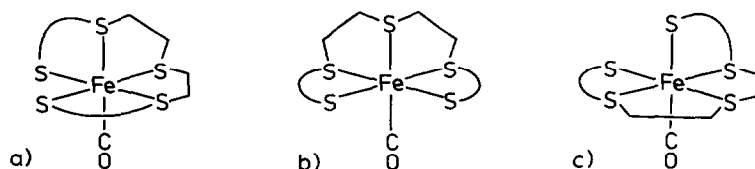
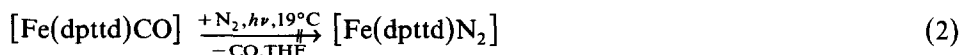


Fig. 3. Schematische Darstellung möglicher Isomere von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$ mit einem (a) Alkyl-Aryl-Thioether-S-Atom; (b) Alkyl-Thioether-S-Atom; (c) Thiolato-S-Atom *trans*-ständig zur CO-Gruppe.

Elektronendichte am Metallzentrum, so zeigt ein Vergleich von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ ($\nu(\text{CO})$ in THF 1975 cm^{-1}) mit $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ ($\nu(\text{CO})$ in THF 1962 cm^{-1}), dass durch die Einführung eines weiteren S-Atoms die annähernd gleiche Elektronendichte wie bei $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ am Fe-Zentrum erzeugt wird bzw. dass Thioäther vergleichbare Ligandeneigenschaften wie Phosphine aufweisen.

Da erfahrungsgemäss für eine N_2 -Koordination eine relativ hohe Elektronendichte am Metallzentrum erforderlich ist, und diese bei einer Vielzahl von Distickstoff-Komplexen durch Phosphine als Koliganden erzeugt wird, lag es nahe, auch das $[\text{Fe}(\text{dpttd})]$ -Fragment im Hinblick auf die Koordination von N_2 zu untersuchen.

Zunächst wurde versucht, die in vielen Fällen erfolgreiche photochemische Substitution von CO durch N_2 [5] durchzuführen. Bei der Reaktion nach Gl. 2, wurde

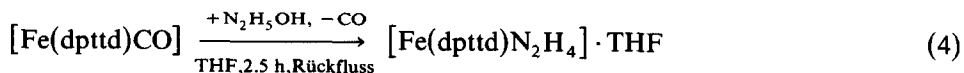


jedoch nur eine partielle Entcarbonylierung bei gleichzeitiger photochemischer Zersetzung des fünfzähligen S-Liganden erzielt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile konnte im pulvrigen, schwarzen Rückstand elementaranalytisch kein Stickstoff nachgewiesen werden.

Als zweiter Weg, um zu einem N_2 -Komplex zu gelangen, wurde die ebenfalls in anderen Fällen erfolgreiche Synthese eines N_2H_4 -Komplexes und dessen anschließende Oxidation versucht [6].

Schwefelkoordinierte Fe- N_2H_4 -Komplexe sind bislang nur selten erhalten worden; ein Beispiel ist $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[\mu\text{-N}_2\text{H}_4\{\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2]$, dessen Oxidation aber nur stickstofffreie Produkte ergibt [7]. Bei den hier beschriebenen Versuchen liessen sich zwar auch verschiedene N_2H_4 -Komplexe darstellen; ihre Oxidation führte jedoch ebenfalls nur zu stickstofffreien Verbindungen.

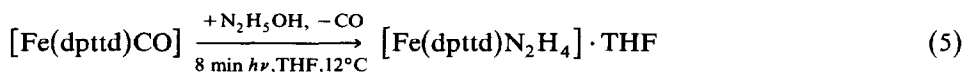
Erhitzt man eine rote Lösung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in THF mit einem 3-fachem Überschuss Hydrazinhydrat nach Gl. 4, so lassen sich IR-spektroskopisch ein



langsames Verschwinden der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1975 cm^{-1} , eine leichte Trübung sowie eine Braunfärbung der Lösung beobachten. Nach Zentrifugieren und Kühlen der Lösung auf -24°C fallen in geringer Ausbeute hellgrüne Kristalle aus, deren KBr-IR-Spektrum intensive $\nu(\text{NH})$ -Banden bei 3300 und 3280 cm^{-1} sowie eine $\delta(\text{NH}_2)$ -Absorption bei 1600 cm^{-1} aufweist. Des weiteren zeigten die aus verschiedenen Ansätzen gemäss Gl. 4 erhaltenen grünen Kristalle im KBr-IR-Spektrum in unterschiedlicher Intensität eine Absorption bei 1995 cm^{-1} . Die Herkunft dieser Bande ist bislang ungeklärt. Die elementaranalytischen Daten dieser Kristalle deuten auf die Bildung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$ hin. Im FD-Massenspektrum erscheint das $[\text{Fe}(\text{dpttd})]^+$ -Signal bei m/e 424, daneben wird bei m/e 456 ein äusserst schwaches Signal des $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4]^+$ -Ion beobachtet. Da die Substanz sehr schwer löslich ist, war die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums zur weiteren Charakterisierung der hellgrünen Kristalle nicht möglich; die Schwerlöslichkeit verhinderte ebenso auch eine weitere Reinigung der Substanz durch Umkristallisation bzw. Chromatographie.

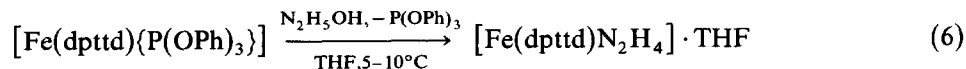
Bestrahlt man kurzzeitig eine THF-Lösung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in Gegenwart von

$\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ unter N_2 -Durchleitung gemäss Gl. 5, so scheiden sich an der Wandung des



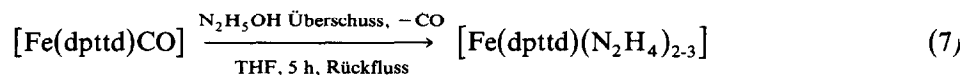
Bestrahlungsgefässes ebenfalls grüne Kristalle ab, bei mehreren Ansätzen allerdings mit sehr verschiedenen Ausbeuten; sie erweisen sich IR-spektroskopisch und elementaranalytisch als identisch mit den thermisch dargestellten Produkten.

Die gleiche Verbindung erhält man in reiner Form, in wesentlich besserer Ausbeute und unter schonenderen Bedingungen, wenn man den unten beschriebenen Phosphit-Komplex $[\text{Fe}(\text{dpttd})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$ gemäss Gl. 6, in THF bei



$5-10^\circ\text{C}$ mit $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ rührt; während 1.5 h fallen feinste grüne Kristalle aus. Das KBr-IR-Spektrum der Verbindung stimmt mit den thermisch und photolytisch dargestellten Produkten praktisch überein. Bemerkenswert ist, dass im IR-Spektrum die bislang ungeklärte Bande bei 1995 cm^{-1} nur noch als kleiner Buckel erscheint. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei der Synthese unter drastischeren Bedingungen (ΔT bzw. $h\nu$) der gebildete Hydrazinkomplex teilweise unter Bildung eines Distickstoff-Komplexes zerfällt, so dass die Bande bei 1995 cm^{-1} eine $\nu(\text{NN})$ -Absorption darstellt.

Wird $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ nach Gl. 7 mit einem 150-fachem Hydrazinüberschuss zum Sieden erhitzt, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf als bei Gl. 4:



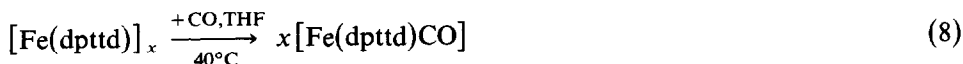
Aus der Reaktionslösung fällt ein schwerlösliches graues Pulver aus, das elementaranalytisch hohe N-Werte bis zu 17% aufweist. Im KBr-IR-Spektrum erscheinen breite, intensive $\nu(\text{NH})$ -Banden zwischen 3320 und 3100 cm^{-1} ; des weiteren tritt neben den typischen dpttd-Absorptionen eine intensive $\delta(\text{NH}_2)$ -Bande bei 1600 cm^{-1} auf. Die Elementaranalysen lassen sich am ehesten mit einer Verbindung der Formel $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2-3}]$ vereinbaren. Vermutlich werden unter den drastischen Reaktionsbedingungen zusätzlich zur CO-Substitution jeweils 1 oder 2 Thioether-Fe-Bindungen durch Hydrazin unter Bildung von Fe- N_2H_4 -Einheiten gespalten.

Bei Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit Methylhydrazin oder Ammoniak konnte dagegen überraschenderweise keinerlei Reaktion beobachtet werden.

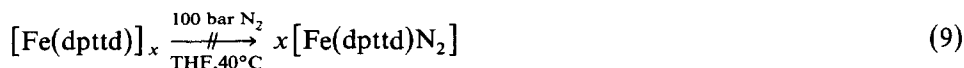
Obwohl keiner der Hydrazinkomplexe eindeutig charakterisiert werden konnte, wurden mit den Produkten bzw. Produktgemischen Oxidationsversuche durchgeführt. Hierbei konnten jedoch immer nur Substanzen isoliert werden, die elementaranalytisch keinen Stickstoff mehr aufweisen. Die Oxidationsversuche wurden allerdings auch dadurch behindert, dass kein Lösungsmittel für die grünen Kristalle bzw. das graue Pulver gefunden wurde, um homogene Reaktionen durchzuführen. Z. B. lösen sich die grünen Kristalle nur spurenweise in THF; oxidiert man diese Lösungen mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^{2+}$ oder durch Einleiten von Luft, so fällt ein braunes Pulver aus, das elementaranalytisch und IR-spektroskopisch als $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ identifiziert wurde.

Suspendiert man die grünen Kristalle in MeOH, wandeln sie sich innerhalb von ca. 20 min in ein ebenfalls schwerlösliches, braunes Pulver um, das gleichfalls als $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ charakterisiert wurde.

Dass bei allen diesen Reaktionen das dpttd-Ligandensystem intakt bleibt, lässt sich durch die Reaktion mit CO nachweisen. Wird $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ in THF suspendiert und 3–4 min bei 40°C unter CO-Atmosphäre gerührt, so entsteht eine rote Lösung,

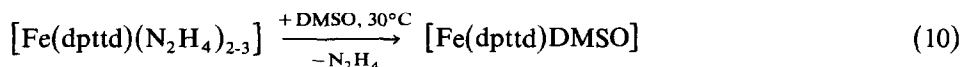


die im IR-Spektrum eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1975 cm^{-1} aufweist. Die Aufarbeitung der Lösung liefert das Isomerengemisch von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$. Diese überraschend schnelle Reaktion veranlasste uns, gemäss Gl. 9 eine analoge Reaktion unter hohen



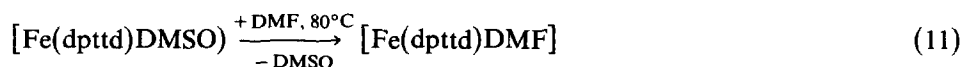
N_2 -Druck durchzuführen. Die Spaltung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ durch Distickstoff war jedoch nicht möglich; es konnte nur die Ausgangssubstanz zurückerhalten werden.

Bei Versuchen, die Hydrazin-Komplexe $\{[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}\}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2-3}]$ in DMSO zu lösen, tritt gemäss Gl. 10 die Reaktion zu $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$ ein.



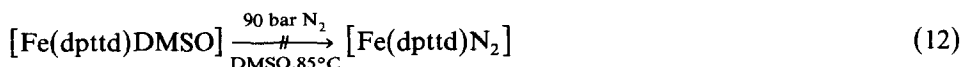
Dazu wurde unter Erwärmung der Hydrazin-Komplexe in DMSO gelöst. Lässt man die tiefgrüne Lösung anschliessend 1 d bei RT stehen, so kristallisiert in kleinen hellgrünen Kristallnadeln analysenreines $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$ aus. Das KBr-IR-Spektrum der grünen Kristalle zeigt ausser den typischen Absorptionen des dpttd-Liganden eine intensive $\nu(\text{SO})$ -Bande bei 1070 cm^{-1} , die darauf hindeutet, dass der DMSO-Ligand über das S-Atom ans Fe-Zentrum koordiniert ist [8]. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung war die Aufnahme von ^1H -NMR- sowie FD-Massenspektren nicht möglich. Im EI-Massenspektrum wird hingegen das Molekülion bei m/e 503 beobachtet.

Wird der DMSO-Komplex in heissem DMF gerührt, so erhält man eine gelbgrüne Lösung.



Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile lässt sich eine braungrüne Substanz isolieren, die als $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMF}]$ charakterisiert wurde. Im KBr-IR-Spektrum wird die $\nu(\text{CO})$ -Bande des DMF liganden bei 1670 cm^{-1} beobachtet. Das FD-Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/e 497.

Versuche, nach Gl. 12, den DMSO-Liganden durch N_2 zu substituieren, schlugen fehl.

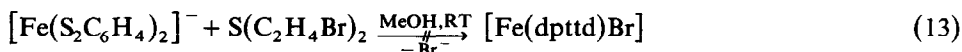


Da die oben beschriebenen Versuche nicht zur Synthese eines N_2 -Komplexes führten, wurde im folgenden versucht, durch Reduktion von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ einen Hydrid-Komplex darzustellen, um diesen eventuell mit N_2 unter H_2 -Abspaltung zu einem Distickstoff-Komplex umsetzen zu können.

Bei Reduktionsversuchen mit LiAlH_4 , NaBH_4 und $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ wurde jedoch keine Reaktion beobachtet. Lediglich bei Umsetzung mit LiBEt_3H in siedendem THF konnte ein Verschwinden der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1975 cm^{-1} und das Auftreten zwei neuer Absorptionen bei 1900 und 1875 cm^{-1} beobachtet werden. Das Reaktionsprodukt ist jedoch so labil, dass es bislang nicht charakterisiert werden konnte.

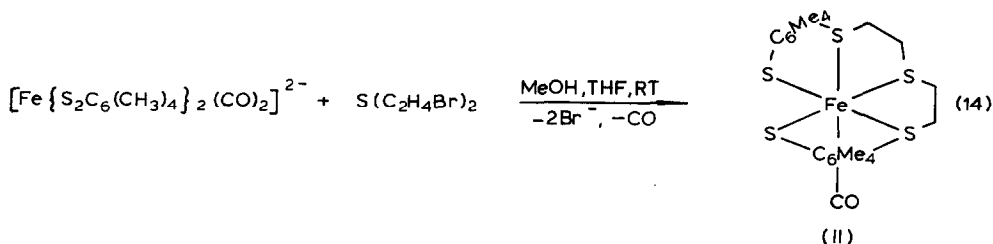
Weiterhin wurde versucht, den CO-Liganden auf oxidativem Weg zu eliminieren, z.B. durch Oxidation von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ zu einem CO-freien Fe^{III} -Komplex, um diesen dann, unter reduzierenden Bedingungen, anschliessend mit N_2 , N_2H_4 oder NH_3 umzusetzen. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ erwies sich dabei als stabil gegenüber Luft- O_2 . Mit H_2O_2 , I_2 , Br_2 sowie *N*-Brom-succinimid wurde zwar eine Entcarbonylierung und Oxidation zu Fe^{3+} beobachtet, jedoch deuteten Massen- wie IR-Spektren der erhaltenen Produkte auf eine Zerstörung des fünfzähligen S-Liganden hin.

Auch die Reaktion nach Gl. 13, die durch Alkylierung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ direkt



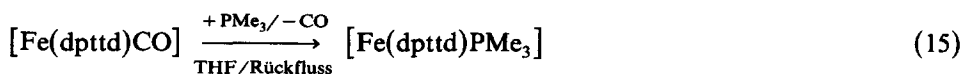
zu $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{Br}]$ führen sollte, gelang nicht.

Da die oben beschriebenen Hydrazin-Komplexe sehr schwerlöslich waren und sich somit weiteren gezielten Experimenten entzogen, wurde nach Gl. 14 das methylsubstituierte Analoge von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, das 2,3,11,12-Bis(tetramethylbenzo)-1,4,7,10,13-pentathiatridecato-carbonyl-Eisen(II), $[\text{Fe}(\text{btmbpttd})\text{CO}]$ (II), dargestellt, von dem bessere Löslichkeitseigenschaften erwartet wurden.



II erwies sich jedoch als noch schwerer löslich als $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, so dass keine weiteren Umsetzungen damit durchgeführt wurden. II weist im KBr-IR-Spektrum eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1960 cm^{-1} auf. Eine Isomerisierung wie bei $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ wird überraschenderweise nicht beobachtet; eventuell wird die Umlagerung des S-Liganden durch die Methylsubstituenten erschwert. Die Schwerlöslichkeit der Verbindung verhinderte die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums; ebenso war es bislang nicht möglich, ein FD-Massenspektrum zu erhalten.

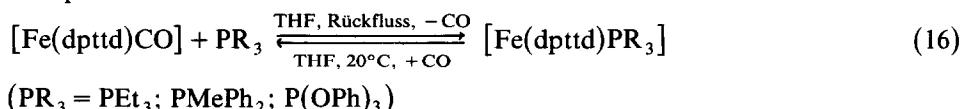
Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ wurde es auch mit verschiedenen Phosphinen umgesetzt. Erhitzt man eine THF-Lösung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit einem geringen Überschuss PMe_3 90 min unter Rückfluss, gemäss Gl. 15, so fällt bei Abkühlung der Reaktionslösung mikrokristallines, rotbraunes $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMe}_3]$ aus.



Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 erscheinen die Methylprotonen als Dublett (J 8 Hz) bei 1.1 ppm. Die Signale der C_2H_4 -Protonen liegen als Multiplett zwischen 1.7 und 3.2 ppm. Bei 6.8 und 7.3 ppm erscheinen, aufgespalten in 2 Gruppen, die Resonanzsignale der aromatischen Protonen. Das FD-Massenspektrum weist nur das Signal von $[\text{Fe}(\text{dpttd})]^+$ bei m/e 424 auf; das Molekülion wird nicht beobachtet.

Eine analoge Umsetzung mit PPh_3 gelingt nicht. Selbst nach 15-stündigem Erhitzen der Reaktionslösung zum Sieden lässt sich im Lösungs-IR-Spektrum noch die $\nu(\text{CO})$ -Bande von $\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}$ - allerdings in geringerer Intensität als zu Beginn - beobachten. Die Aufarbeitung liefert neben dem Ausgangsprodukt nur Zersetzungsprodukte, aber keinen PPh_3 -Komplex.

Vermutlich wird die Bildung des PPh_3 -Komplexes aus sterischen Gründen verhindert [9], denn die Umsetzungen von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit PEt_3 , PMePh_2 und P(OPh)_3 gemäss Gl. 16 führten zu den entsprechenden Phosphin- bzw. Phosphit-Komplexen.

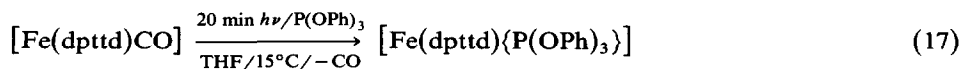


Während die Reaktion nach Gl. 16 reversibel ist - die Komplexe reagieren mit CO rasch unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ - ist die analoge Reaktion von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMe}_3]$ mit CO nicht möglich. Obwohl $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PEt}_3]$, $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$ und $[\text{Fe}(\text{dpttd})\{\text{P(OPh)}_3\}]$ nicht analysenrein erhalten werden konnten, liess sich die Bildung der Verbindungen durch ^1H -NMR-, Massen- und IR-Spektren sicherstellen.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PEt}_3]$ wird als braungrünes Pulver erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum, in CD_2Cl_2 , erscheinen die aromatischen Protonen in zwei Signalgruppen bei 6.8 und 7.3 ppm. Die Signale der Methylen- und Methylprotonen liegen zwischen 1 und 3.2 ppm wobei eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Die Integration liefert aber das richtige Intensitätsverhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen. Das FD-Massenspektrum in CH_2Cl_2 zeigt als einziges Signal das Molekülion von $\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PEt}_3$ bei m/e 542.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$, das als grünes Pulver erhalten wird, liefert im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zwischen 6.7 und 7.6 ppm die sich überlagernden Signale der aromatischen Protonen; die C_2H_4 -Brücken liefern ebenfalls ein Spektrum höherer Ordnung mit Signalen zwischen 1.8 und 3.3 ppm. Die CH_3 -Protonen zeigen ein Dublett (J 8 Hz) bei 2.05 ppm. Das FD-Massenspektrum, in CH_2Cl_2 , weist das Molekülion von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$ bei m/e 624 auf.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\{\text{P(OPh)}_3\}]$, das sich nach Gl. 16 auch thermisch - allerdings stark verunreinigt - darstellen lässt, lässt sich bequemer gemäss Gl. 17 durch Bestrahlung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in THF unter N_2 -Durchleitung in Gegenwart von P(OPh)_3 synthetisieren.



Nach Aufarbeitung der tiefroten Lösung wird $[\text{Fe}(\text{dpttd})\{\text{P(OPh)}_3\}]$ als braunes Pulver erhalten. Die ^1H -NMR-Signale der aromatischen Protonen überlagern sich und erscheinen zwischen 6.8 und 7.8 ppm; die C_2H_4 -Signale liegen zwischen 1.8 und 3.4 ppm.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. 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. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 Watt-Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Die Reaktionen wurden - soweit möglich - IR-spektroskopisch verfolgt. *o*-Benzoldithiol [10], Tetramethyl-*o*-benzoldithiol [11], Bis(β -bromethyl)sulfid [12] und Trimethylphosphin [13] wurden nach der angegebenen Literatur dargestellt.

Synthesen

[Fe(dpttd)CO]

(a) *Isomerengemisch.* 2.1 g (14.8 mmol) *o*-Benzoldithiol in 40 ml MeOH werden mit einer Lösung von 0.68 g (29.6 mmol) Na in 10 ml MeOH versetzt. Anschliessend fügt man 1.47 g (7.4 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hinzu, rührt 15 min bei RT und leitet 2 h CO ein.

Nach Filtration und Verdünnung auf 100 ml wird in die tiefrote Lösung bei RT innerhalb 15 min eine Lösung von 1.83 g (7.4 mmol) Bis(β -bromethyl)sulfid in 60 ml MeOH getropft. Während des Zutropfens fallen aus der Lösung bereits feine kupferfarbene Kristalle aus. Man rührt noch 20 min bei RT, filtriert die Kristalle ab, wäscht 6 $\times$ mit 10 ml MeOH und 2 $\times$ mit 10 ml Et_2O und erhält nach Trocknen im HV (6 h) 2.1 g analysenreines [Fe(dpttd)CO], (63% d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Elementaranalyse: Gef.: C, 45.13; H, 3.56. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}_5\text{Fe}$ (452.24) ber.: C, 45.10; H, 3.53%.

(b) [Fe(dpttd)CO] mit $\nu(\text{CO})$ 1960 cm^{-1} . 0.6 g (4.2 mmol) *o*-Benzoldithiol in 20 ml MeOH werden mit einer Lösung von 0.2 g (8.7 mmol) Na in 10 ml MeOH und 0.42 g (2.1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Es wird 15 min bei RT gerührt und anschliessend 2 h CO eingeleitet. Die klare, tiefrote Lösung wird auf -10°C gekühlt, mit 0.52 g (2.1 mmol) Bis(β -bromethyl)sulfid versetzt, solange gerührt, bis dieses gelöst ist und anschliessend stehen gelassen. Nach ca. 20 h werden die ausgefallenen kupferfarbenen Kristalle abfiltriert, mit viel MeOH und Et_2O gewaschen und anschliessend im HV getrocknet. Man erhält 0.23 g [Fe(dpttd)CO], (24% d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.81; H, 3.48. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}_5\text{Fe}$ ber.: C, 45.10; H, 3.53%.

[Fe(dpttd) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{THF}$]

(a) 200 mg (0.44 mmol) [Fe(dpttd)CO] werden in 60 ml THF mit 0.2 ml $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Zentrifugation der Lösung wird der klare rotbraune Überstand auf -24°C gekühlt.

Die ausgefallenen feinen grünen Kristalle werden abfiltriert, mit THF gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute ca. 40 mg (17% d. Th.)

(b) 40 ml einer klaren mit [Fe(dpttd)CO] gesättigten THF-Lösung werden mit 0.15 ml $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ versetzt und 12 min bei 12°C unter N_2 -Durchleitung bestrahlt. Es fallen grüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit THF gewaschen und im HV getrocknet werden. Ausbeute ca. 10 mg.

(c) 100 mg (0.14 mmol) [Fe(dpttd)(P(OPh) $_3$)] werden in 20 ml THF gelöst. Nach

Kühlung auf 0°C werden 2 Tropfen N₂H₅OH zugesetzt und die Lösung 1.5 h bei 5–10°C gerührt. Es fallen grüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit THF gewaschen und im HV getrocknet werden. Ausbeute 50 mg (69% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. bei (a) C,45.38; H,5.28; N,4.77%; (b) C,48.95; H,5.35; N,5.40%; (c) C,45.17; H,5.16; N,5.13%; C₂₀H₂₈N₂OS₅Fe (528.49) ber.: C,45.45; H,5.30; N,5.30%.

[Fe(dpttd)(N₂H₄)₂₋₃]

0.5 g (1.1 mmol) [Fe(dpttd)CO] werden mit 45 ml THF und 1 ml (20 mmol) N₂H₅OH 1.5 h zum Sieden erhitzt. Anschliessend fügt man weitere 20 mmol (1 ml) N₂H₅OH hinzu und erhitzt weiter zum Sieden. Nach 1.5 h wird abermals 1 ml N₂H₅OH zur Reaktionslösung gegeben und weitere 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Man erhält ein graues Pulver, welches von der leicht gelblichen Lösung abfiltriert und nach 5-maligem Waschen mit je 3 ml THF im HV getrocknet wird.

Ausbeute: 440 mg graues Pulver (~ 80% d. Th. bez. auf [Fe(dpttd)CO], das wahrscheinlich ein Gemisch aus [Fe(dpttd)(N₂H₄)₂] und [Fe(dpttd)(N₂H₄)₃] darstellt. Elementaranalyse: Gef.: C,38.88; H,5.62; N,17.03%. In einem anderen Versuch wurde ein Produkt mit den Werten C,36.56; H,5.30; N,14.10% erhalten. Fe(dpttd)(N₂H₄)₃ ber.: C,36.91; H,5.38; N,16.14%; Fe(dpttd)(N₂H₄)₂ ber.: C,39.33; H,4.91; N,11.47%.

[Fe(dpttd)DMSO]

300 mg des grauen Pulvers von [Fe(dpttd)(N₂H₄)₂₋₃] werden unter Erwärmen auf ~ 90°C in 20 ml DMSO gelöst. Anschliessend wird noch 20 min bei dieser Temperatur gerührt, dann lässt man langsam auf RT abkühlen. Innerhalb 24 h fällt [Fe(dpttd)DMSO] in Form kleiner hellgrüner Kristallnadeln aus der braunen Lösung aus. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: ca.180 mg. Molmasse: 503 (EI-massenspektroskopisch); Elementaranalyse: Gef.: C,43.11; H,4.63. C₁₈H₂₂OS₆Fe (502.34) ber.: C,43.02; H,4.38%.

[Fe(dpttd)DMF]

ca. 30 mg [Fe(dpttd)DMSO] werden unter Erwärmen in Dimethylformamid (DMF) gelöst und 1.5 h bei RT gerührt. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile und Trocknen des Rückstandes im HV erhält man [Fe(dpttd)DMF] in Form eines ockerfarbenen Pulvers.

Ausbeute: ca. 30 mg; Molmasse: (FD) 497; Elementaranalyse: Gef.: C,45.50; H,4.22; N,1.29. C₁₉H₂₃ONS₅Fe(497.51) ber.: C,45.87; H,4.62; N,2.81%.

[Fe(dpttd)]_x

380 mg (0.75 mmol) [Fe(dpttd)(N₂H₄)₂₋₃] werden in 20 ml MeOH suspendiert und 30 min zum Sieden erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die graue Ausgangssubstanz über grün nach braun. Der Feststoff wird abfiltriert, 2 × mit 10 ml MeOH und 1 × mit 5 ml THF gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 320 mg mikrokristallines braunes [Fe(dpttd)]_x.

Elementaranalyse: Gef.: C,44.46; H,4.11. C₁₆H₁₆S₅Fe(404.24) ber.: C,45.24; H,3.77%.

[Fe(dpttd)PMe₃]

0.35 g (0.8 mmol) [Fe(dpttd)CO] in 70 ml THF werden mit 1 ml (~ 13 mmol)

PMe_3 versetzt und 90 min zum Sieden erhitzt. Aus der klaren, rotbraunen Lösung fallen bei Abkühlung auf RT braune Kristalle aus, die abfiltriert und $3 \times$ mit 2 ml THF gewaschen werden. Nach Trocknen im HV erhält man 0.25 g $\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMe}_3$ (62% d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$). Elementaranalyse: Gef.: C,45.40; H,5.27. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{PS}_5\text{Fe}(500.24)$ ber.: C,45.57; H,4.99%.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$

0.3 g (0.66 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in 60 ml THF werden mit 0.5 ml (2.5 mmol) PMePh_2 2 h zum Sieden erhitzt; nach Zugabe von 0.2 ml PMePh_2 wird weitere 4 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkondensieren des THF erhält man ein grünes Pulver, das mit viel Et_2O gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz unter Erwärmen in THF/Aceton (2/1) gelöst; die leicht trübe Lösung wird zentrifugiert und anschliessend zur Trockne abgezogen. Eine Reinigung des erhaltenen grünen Pulvers durch Kristallisation war bislang nicht möglich.

Ausbeute: 230 mg (55% d. Th.); Molmasse: (FD) 624 Elementaranalyse: Gef.: C,56.60; H,5.25. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{PS}_5\text{Fe}(624.63)$ ber.: C,55.75; H,4.67%.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PEt}_3]$

0.255 mg (0.56 mmol) $\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}$ in 60 ml THF werden mit 0.5 ml einer 68%igen Lösung von PEt_3 in Isopropanol 90 min zum Sieden erhitzt. Nach Zentrifugation wird die klare tiefrote Lösung stark eingeeengt; hierbei fällt ein braungrünes Pulver aus, das abfiltriert und nach Waschen mit Et_2O im HV getrocknet wird. Ausbeute ca. 120 mg (40% d. Th.); Molmasse: (FD) 542; Elementaranalyse: Gef.: C,53.66; H,6.54. $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{PS}_5\text{Fe}(542.57)$ ber.: C,48.69; H,5.76%.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$

0.5 g (1.1 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ werden in 200 ml THF suspendiert. Nach Zugabe von 0.3 ml (1.15 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ wird 20 min unter N_2 -Durchleitung bestrahlt. Unlösliche Bestandteile werden von der tiefroten Lösung abzentrifugiert, das THF abkondensiert und der viskose braune Rückstand $4 \times$ mit je 25 ml Et_2O digeriert. Man erhält ein braunes Pulver, das im HV getrocknet wird. Ausbeute: 0.62 g (76% d. Th.); Elementaranalyse: Gef.: C,54.54; H,4.42. $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{PS}_5\text{O}_3\text{Fe}$ (734.67) ber.: C,55.58; H,4.22%.

$[\text{Fe}(\text{btmbpttd})\text{CO}]$

0.62 g (3.13 mmol) Tetramethyl-*o*-benzoldithiol werden in 40 ml MeOH/THF (1/1) gelöst und mit 6.5 mmol MeONa versetzt. Nach Zugabe von 0.31 g (1.56 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird 15 min bei RT gerührt und anschliessend 2 h CO eingeleitet. Nach Filtration und Verdünnung mit MeOH auf ca. 60 ml wird zu der klaren tiefroten Lösung innerhalb 15 min eine Lösung von 0.4 g (1.65 mmol) Bis(β -bromethyl)sulfid in 15 ml MeOH/THF (1/1) getropft. Während 2-stündigem Rühren bei RT fallen aus der Lösung rotbraune Kristalle aus, die abfiltriert und nach Waschen mit MeOH und Et_2O im HV getrocknet werden. Man erhält 0.19 g rotbraune Kristalle (22% d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); Elementaranalyse: Gef.: C,55.44; H,6.22. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{OS}_5\text{Fe}(564.39)$ ber.: C,53.19; H,5.67%.

Bei dem Versuch, eine weitere Reinigung durch Umkristallisation aus DMSO zu erreichen, wird das DMSO-Solvat erhalten. Dazu wird die Substanz bei 100°C in DMSO gelöst, filtriert und auf RT gekühlt. Dabei fällt feinkristallines, kupferfar-

benes $[\text{Fe}(\text{btmbpttd})\text{CO}] \cdot \text{DMSO}$ aus, das mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet wird. Elementaranalyse: Gef.: C,50.65; H,6.18. $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}_6\text{Fe}$ (642.41) ber.: C,50.46; H,5.91%.

Dank

Diese Untersuchungen wurden 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 und J. Schwarz, J. Organometal. Chem., 241 (1983) 343.
- 2 R.W.F. Hardy, F. Bottomley und R.C. Burns (Eds.), A Treatise on Dinitrogen Fixation, Wiley, New York 1979.
- 3 D. Sellmann, H.E. Jonk, H.R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, J. Organometal. Chem., 191 (1980) 171.
- 4 E.W. Abel, K. Bhargava, T.E. Mackenzie, P.K. Mittal, K.G. Orrell und V. Šik, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1982) 983.
- 5 D. Sellmann und E. Kleinschmidt, J. Organometal. Chem., 140 (1977) 211.
- 6 Vergl. dazu D. Sellmann in W. Newton, J.R. Postgate und C. Rodriguez-Barrueco (Eds.), Recent Developments in Nitrogen Fixation, Academic Press, London 1977, S. 53ff.
- 7 Vergl. dazu D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Huttner und A. Frank, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1341.
- 8 F.A. Cotton, R. Tromeis und W.P. Horrocks, J. Phys. Chem., 64 (1960) 1534.
- 9 Vergl. dazu C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 10 I. Degani und R. Fochi, Synthesis, 7 (1976) 741.
- 11 Modifizierte Synthese aus Org. Synth. Vol. 42, 22–25 und Vol. 42, 54–56.
- 12 W. Steinkopf, J. Herold und J. Stöhr, Ber. Deut. Chem. Ges., 53 (1920) 1007.
- 13 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metal. Org. Chem., 4 (1974) 149.