Neue Synthesewege zu neutralen gemischtsubstituierten Eisen–Schwefel-Clustern

Novel Synthetic Pathways to Neutral Mixed-Ligand Iron–Sulfur Clusters

M. Harmjanz, C. Junghans, U.-A. Opitz, B. Bahlmann, S. Pohl*

Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, Carl-von Ossietzky-Straße, D-26111 Oldenburg

Z. Naturforsch. **51b**, 1040–1048 (1996); eingegangen am 27. Januar 1996

Iron–Sulfur, Novel Synthetic Pathways, Crystal Structures

The reaction of $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ with thiols RSH, elemental sulfur, and neutral ligands L (with sulfur donor atoms, e.g. thiourea derivatives) gives $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_2\text{L}_2]$ clusters in high yields. The structure of $[\text{Fe}_4\text{S}_4(2.4.6-(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{S})_2(\text{dpdm})_2]$ (dpdm: diisopropylidimethylimidazolthion) was determined by X-ray crystallography.

When $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]^{2-}$ is reacted with a large excess of PMePh_2 or PMe_2Ph $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_4]$ and $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$, respectively, are obtained in nearly quantitative yield. Basket-like structures of the $[\text{Fe}_6\text{S}_6]^{2+}$ cores were detected by X-ray structure analysis. While $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ clusters do not react with phosphanes at ambient temperature 2:2 functionalized species like $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_2(\text{tmu})_2]$ lead to basket-type clusters $[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{SR})_2(\text{PR}_3)_4]$.

Einleitung

Eisen–Schwefel-Cluster sind in biologischen Systemen nicht nur am Transport von Elektronen beteiligt, sondern in aktiven Zentren von Enzymen auch an der Bindung von Substraten [1].

Die Reaktivität der Cluster hängt wesentlich von den endständigen Liganden ab. Beschränkt sich die Funktion auf den Elektronentransfer, der nur mit geringfügigen Verzerrungen der Cluster-Struktur verbunden ist, dominieren die fester gebundenen Cysteinatliganden. Im Gegensatz dazu erfordert die Möglichkeit zur Bindung von Substraten flexiblere Strukturen und damit zumindest teilweise labilere Liganden. Wenn nicht freie Koordinationsstellen („open sites“) vorliegen, wird die Ligandensphäre in diesen Fällen oft durch leichter substituierbare neutrale Moleküle ergänzt.

Eines der Ziele bei der Synthese von Eisen–Schwefel-Clustern ist es daher, das Ligandenangebot so zu kontrollieren, daß Zentren unterschiedlicher Reaktivität an den Clustern erzeugt werden.

Während anionische Spezies wie $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_2\text{Y}_2]^{2-}$ (z.B. $\text{X} = \text{RS}^-$, $\text{Y} = \text{Hal}^-$) zum Austausch von Liganden in Lösung neigen [2], sind derartige Reaktionen bei neutralen Clustern des Typs

$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_2\text{L}_2]$ (L = neutraler Ligand) bisher nicht beobachtet worden [3, 4] (s. auch [5, 6]). Sie sind daher gezielten Substitutionsreaktionen eher zugänglich.

Allerdings sind mit einem Wechsel der Koordination teilweise auch Änderungen in der Struktur der Cluster und der mittleren Oxidationsstufe von Eisen verbunden.

So stabilisieren Phosphan-Liganden in der Regel $[\text{Fe}_6\text{S}_6]^{2+}$ -Cluster, die aus $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ -Clustern und/oder einkernigen Eisenkomplexen entstehen [7–11] (zu einem $[\text{Fe}_7\text{S}_6]^{3+}$ - und einem $[\text{Fe}_8\text{S}_8]^{0-}$ -Cluster s. [12, 13]).

Nur mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen sind kürzlich auch $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster isoliert worden [4].

Wir berichten über neue Synthesen mit hohen Ausbeuten sowie Kristallstrukturen von $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_2\text{L}_2]$ - und $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{X}_2(\text{PR}_3)_4]$ -Clustern.

Ergebnisse

Synthesen

a) $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster

Die Darstellung neutraler 2:2-funktionalisierter $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster kann, ausgehend von FeI_2 , in drei Schritten durchgeführt werden [3]:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Pohl.

Dieser Weg hat den Nachteil, daß beim letzten Syntheseschritt eine erhebliche Menge an neutralem Liganden L freigesetzt wird, der sich häufig nur unvollständig vom gewünschten Produkt trennen läßt.

Die in der zweiten Stufe angeführte Bildung des gemischtsubstituierten, einkernigen Komplexes kann auch mit Hilfe von $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ erfolgen:

Bei Modifizierung der Molverhältnisse und Zugabe von Schwefel wird direkt ein $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster erhalten:

Das gebildete Amin kann im Vakuum oder durch Waschen mit *n*-Hexan teilweise zusammen mit dem Disulfid vom Produkt abgetrennt werden. Freier Ligand L entsteht bei dieser Reaktion nicht.

Die Umsetzung kann je nach Stabilität des entstehenden Clusters in allen üblichen aprotischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Ausbeuten sind gut bis sehr gut und betragen in einem Fall sogar über 93% (s. u.).

Es lassen sich auf diesem Wege auch Kombinationen von L und RS^- als Liganden einsetzen, die aus sterischen Gründen keinen einkernigen Komplex mit Eisen(II) (s. Reaktion (2)) bilden können. Außerdem sollten sich zweizählige Thiolat- und/oder Neutralliganden mit geeigneter Chelatweite ebenfalls direkt umsetzen lassen.

Folgende Liganden fanden in dieser Arbeit für die Synthese von $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Clustern Verwendung:

R¹: 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂ (Tip)

R²: 2,3,5,6-Me₄C₆H (Dur)

Mit diesen Liganden wurden die Cluster **1–4** dargestellt:

1: $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR}^1)_2\text{L}^1_2]$ (Röntgenstrukturanalyse)

2: $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR}^1)_2\text{L}^2_2]$ (s. auch [3])

3: $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR}^1)_2\text{L}^3_2]$

4: $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR}^2)_2\text{L}^3_2]$

b) $[\text{Fe}_6\text{S}_6]$ -Cluster

$[\text{Fe}_6\text{S}_6]^{2+}$ -Cluster werden wegen ihres korbartigen Aufbaus auch als basket-Cluster bezeichnet. (Die topologischen Isomeren mit Eisen in höheren mittleren Oxidationsstufen $[\text{Fe}_6\text{S}_6]^{3+/4+}$, die eine prismantartige Struktur besitzen und in der Regel anionische Komplexe mit homoleptischer Koordination bilden, sollen hier nicht behandelt werden, s. dazu [14]).

Die Zusammensetzung $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{X}_2(\text{PR}_3)_4]$, wobei X ein anionischer Ligand ist, d. h. Halogenid oder Thiolat, ist allen Clustern dieser Art zu eigen.

Die ersten Verbindungen dieses Typs wurden im Arbeitskreis von Holm durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{PET}_3)_2\text{X}_2]$ (X = Cl, Br, I) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}$ oder $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_4]^{2-}$ isoliert [7, 8].

Sehr viel einfacher und in besseren Ausbeuten sind derartige Cluster durch Umsetzung von $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_4]^{2-}$ mit einem Überschuß an Phosphan in Acetonitril zugänglich. Für X = RS^- wurde allerdings keine Reaktion beobachtet. Da andererseits $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_2\text{L}_2]$, ein Cluster, der die leichter substituierbaren Neutralliganden L enthält (s. o.), analog zur Reaktion gebracht werden konnte, kann als erster Schritt dieser Reaktion eine Substitution des Halogenids durch das Phosphan angenommen werden (s. auch [15]). Bestätigt wird diese Annahme durch die beobachtete Substitution von Chlorid in $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ durch das sterisch anspruchsvolle *t*-Bu₃P. Hier konnte mit der Isolierung von $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}(\text{t-Bu}_3\text{P})_3]$ die Reaktion auf der Stufe des vierkernigen Clusters abgefangen werden [4]. Für die mit dieser Substitution einhergehenden Reduktion von Eisen wurde jedoch noch keine Erklärung gefunden.

Die Reaktion von $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]^{2-}$ mit PMePh_2 oder PMe_2Ph in Acetonitril führt innerhalb einiger Stunden zur Kristallisation von $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_4]$ (**5**) bzw. $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**6**).

Die mittlere Oxidationsstufe von Eisen wird dabei von +2,5 auf +2,33 verringert. Es konnte gezeigt werden, daß die Umsetzung von Fe–S-Clustern mit Phosphanen in einer Art reduktiver Desulfurierung zur Reduktion von Eisen und Bildung von Phosphinsulfid führt [15–17].

Die für **5** nahezu quantitative Reaktion sowie die Tatsache, daß die über den schwarzen Kristallen stehende Lösung hellgrün gefärbt ist, läßt den Schluß zu, daß der gesamte sulfidische Schwefel für die Bildung des sechskernigen Clusters und Phosphinsulfid „verbraucht“ worden ist. Danach läßt sich für die Redoxreaktion die folgende Gleichung formulieren:

Unter Einbeziehung der Liganden und Berücksichtigung der Beobachtung, daß das entstehende Fe^{2+} als $\text{FeI}_2(\text{PMePh}_2)_2$ gebunden werden muß, um nicht mit dem gebildeten Cluster zu reagieren (s. [16]), kann die Gleichung wie folgt modifiziert werden:

Damit wurde ein einfacher Weg mit nahezu quantitativen Ausbeuten zu $[\text{Fe}_6\text{S}_6]^{2+}$ -Clustern gefunden, die häufig geeignete Ausgangsverbindungen zur Bildung höherkerniger Metall–Schwefel-Cluster darstellen (s. [15, 16]).

Die Umsetzung zu $[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{SR}^1)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**7**) sollte zwar analog (6) und (7) verlaufen, jedoch können wir hier auf Grund der geringeren Ausbeute (61%) Nebenreaktionen nicht ausschließen:

Kristallstrukturen

$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR}^1)_2(\text{dpdmi})_2]$ (**1**) bildet im Festkörper diskrete Moleküle. Die Eisenatome des $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ -Clusters sind von zwei anionischen Thiolaten und zwei neutralen Thioharnstoffen koordiniert (s. Abb. 1). Der $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Kern ist verzerrt, d.h. entlang der Bindungen Fe1–S3, Fe2–S4, Fe3–S2 und Fe4–S1 geringfügig, aber signifikant gedehnt (Mittelwert 229,9 pm; restliche acht Fe–S-Abstände: Mittelwert 226,7 pm, s. auch Tab. I).

Derartige Verzerrungen sind nicht ungewöhnlich, in der Regel werden bei $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ -Clustern allerdings eher gestauchte Strukturen beobachtet (s. [18] sowie dort zit. Lit.).

bedingen können, wird auch dadurch deutlich, daß die sehr ähnliche Verbindung $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR}^1)_2(\text{tmtu})_2]$ (**2**) eine Stauchung des cubanartigen Kerns aufweist [3].

Ein weiterer Vergleich von **1** und **2** zeigt, daß die größere sterische Beanspruchung durch die Isopropylgruppen der Neutralliganden in **1** gegenüber den Methylgruppen in analoger Position in **2** größere C–S–Fe-Winkel bedingt. Sie liegen in **1** bei 101,9 und 102,9° (**2**: 96,6 und 97,6°) für die Thioharnstoffderivate und bei 108,4 und 108,1° (**2**: 101,4 und 104,7°) für die Thiolatliganden. Die entsprechenden Bindungslängen werden dadurch allerdings nicht beeinflusst.

Die größere Stabilität von **1** gegenüber **2** in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder Toluol sollte bei vergleichbaren Donoreigenschaften der Neutralliganden ebenfalls sterisch bedingt sein.

Insgesamt unterscheiden sich die Fe–S-Abstände in **1** und **2** trotz der erwähnten unterschiedlichen Verzerrung der $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Kerne sowohl in bezug auf die Mittel- als auch die Extremwerte nicht signifikant (s. Tab. I sowie [3]).

Eine bei **2** registrierte Beeinflussung der Fe–Fe-Abstände durch die Donoreigenschaften der zugehörigen endständigen Liganden (s. [3]) läßt sich bei **1** nicht nachweisen. Danach hätten die größten Fe–Fe-Abstände zwischen thiolatkoordinierten Eisenatomen und die kleinsten zwischen den thioharnstoffkoordinierten Fe-Atomen registriert werden müssen. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten wurde bisher nicht gefunden.

$[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_4]$ (**5**) und $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**6**) bilden im Festkörper ebenfalls isolierte Moleküle. Da der Aufbau von **5** und **6** praktisch identisch ist, soll hier nur die Struktur von **5** diskutiert werden (s. Abb. 2). (Sämtliche Daten von **6** sind ebenfalls hinterlegt, wie auch die einer Modifikation von **5**, die aus Tetrahydrofuran als Solvat $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_4] \cdot 3 \text{ THF}$ (**8**) kristallisiert.)

Der $[\text{Fe}_6\text{S}_6]^{2+}$ -Kern, der formal vier Fe(II)- und zwei Fe(III)-Ionen enthält, ist erstmals vor einigen Jahren von Holm *et al.* beschrieben und wegen seiner charakteristischen Struktur als basket-Cluster bezeichnet worden [7]. In den folgenden Jahren sind im selben Arbeitskreis mehrere Verbindungen dieses Typs strukturell charakterisiert worden [8–10]. Der dort ausführlich diskutierte Aufbau der $[\text{Fe}_6\text{S}_6]$ -Cluster zeigt in allen Fällen nur marginale

Abb. 2. Struktur von $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_4]$ (**5**) im Kristall (ohne H-Atome).

nale Unterschiede. Das schließt auch die hier isolierten Verbindungen **5**, **6** und **8** ein. Um die in [7–10] enthaltenen Beschreibungen und Vergleiche mit anderen Clustern nicht zu wiederholen, soll hier nur auf die bisher nicht ausreichend berücksichtigte Verknüpfung der Eisenatome in diesen Clustern eingegangen werden.

Der Aufbau der Fe_6 -Einheit läßt sich wie folgt darstellen:

Abb. 3. Verknüpfung der Fe-Atome in $[\text{Fe}_6\text{S}_6]^{2+}$ -Clustern (Mittelwert Fe–Fe: 266,5 pm; Fe...Fe: 285,8 pm; jeweils für **5**).

In Abb. 3 ist ein zentrales Tetraeder zweifach überkappt. Dadurch ist die Zahl der Fe–Fe-Kontakte pro Eisenatom größer als in allen anderen bisher isolierten Eisen–Schwefel-Clustern (s. Tab. I). Ermöglicht wird dies durch die ungewöhnliche trigonal pyramidale S_3P -Koordination von Fe1, Fe2, Fe3 und Fe5 (Abb. 2), an die die Phosphanliganden gebunden sind. Fe4 und Fe6, die untereinander keine Wechselwirkungen aufweisen, zeigen die für Fe–S-Cluster „normale“ tetraedrische Koordination. Diese Atome besitzen Iodid-Ionen als endständige Liganden. Es weisen gerade diejenigen Fe-Atome eine größere Zahl

von Kontakten untereinander auf, die π -Akzeptor-Liganden tragen. Die Reduzierung der Elektrendichte verstärkt offensichtlich die Fe–Fe-Kontakte. Die Annahme, daß dieser Cluster-Typ wesentlich durch Phosphane stabilisiert wird, ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß diese Liganden nicht durch Thiolate oder Halogenide substituierbar sind. Bei derartigen Versuchen bilden sich stets unlösliche Koordinationspolymere mit einem hohen Gehalt an Eisensulfid.

Die Überkappung der restlichen beiden Flächen des Tetraeders führt zu einer würfelförmigen Fe₈-Einheit. Dabei wird die Zahl der Fe–Fe-Kontakte pro Eisenatom auf drei reduziert. Die entsprechende Reaktion ausgehend von **5** führt zu einem [Fe₈S₆I₈]⁴⁻-Cluster, in dem alle Fe-Atome tetraedrisch koordiniert und iodidsubstituiert sind [15, 16].

Experimenteller Teil

Synthesen

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter N₂-Atmosphäre in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt.

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: Diisopropyldimethylimidazolthion (dpdmi) [19], Thioantipyrin (tap) [20], [Fe(N(SiMe₃)₂)₂] [21], (BTEA)₂[Fe₄S₄I₄] [22].

2,4,6-Triisopropylthiophenol (TipSH) und 2,3,5,6-Tetramethylthiophenol (DurSH) wurden durch Reduktion der entsprechenden käuflichen Sulfonsäurechloride mit LiAlH₄ erhalten.

1,1,3,3-Tetramethylthioharnstoff (tmtu), Dime-thylphenylphosphan und Diphenylmethylphosphan sind käufliche Reagentien.

[Fe₄S₄(TipS)₂(dpdmi)₂] (**1**): Zu einer Lösung von 0,237 g (1,12 mmol) Diisopropyldimethylimidazolthion und 1,05 g (4,46 mmol) 2,4,6-Triisopropylthiophenol in 25 ml Dichlormethan wird unter Rühren zügig 1,00 g (2,33 mmol) [Fe(N(SiMe₃)₂)₂] getropft. Es wird 71 mg (2,23 mmol) Schwefel zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 5 min gerührt. Nach 15-stündigem Stehen bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum bei RT vollständig abdestilliert und der trockene Rückstand mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen. (Ausbeute 0,65 g (93,5%)). Zum Umkristallisieren nimmt man das Rohprodukt in möglichst wenig Toluol auf, gibt dieselbe Menge an *n*-Hexan hinzu und läßt wäh-

rend 1–2 Wochen weiteres *n*-Hexan in die Lösung eindiffundieren. Man erhält **1** in Form dünner, braunschwarzer Nadeln.

C₅₂H₈₆N₄S₈Fe₄ (1247,1 g/mol)

Ber. C 50,08 H 6,95 N 4,49%,

Gef. C 50,18 H 6,84 N 4,46%.

[Fe₄S₄(TipS)₂(tmtu)₂] (**2**): Zu einer Lösung von 1,00 g (2,23 mmol) [Fe(N(SiMe₃)₂)₂] in 40 ml Toluol gibt man unter Rühren 0,221 g (1,67 mmol) Tetramethylthioharnstoff und 1,05 g (4,46 mmol) 2,4,6-Triisopropylthiophenol. Anschließend wird 71 mg (2,23 mmol) Schwefel zugegeben. Die tief-schwarze Lösung wird 15 h bei RT stengelassen. Hiernach wird die Reaktionslösung schrittweise im Vakuum eingengt und jeweils nach 8 h die auf diese Weise gewonnenen Kristallfraktionen abfiltriert. Die einzelnen Kristallfraktionen werden mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,56 g (92%).

Analyse und spektroskopische Eigenschaften von **2** zeigten vollständige Übereinstimmung mit der nach [3] synthetisierten Verbindung.

[Fe₄S₄(TipS)₂(tap)₂] (**3**): Die Synthese erfolgt wie bei **1**, jedoch unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung im Vakuum bei RT auf die Hälfte eingengt, nach weiteren 12 h werden die entstandenen Kristalle abfiltriert. Die Mutter-lauge kann auf diese Weise noch einige Male eingengt werden. Gesamtausbeute: 0,46 g (66,9%).

Alternativ kann das Lösungsmittel im Vakuum auch vollständig abgezogen werden. Das entstandene Reaktionsprodukt wird mit *n*-Hexan gewaschen und in 15 ml Acetonitril aufgenommen. Un-lösliche Bestandteile werden abfiltriert. Durch Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung kann **3** kristallin in Form schwarzer Nadeln gewonnen werden.

C₅₂H₇₀N₄S₈Fe₄ (1231,0 g/mol)

Ber. C 50,73 H 5,73 N 4,54 S 20,83%,

Gef. C 50,70 H 5,81 N 4,50 S 20,62%.

[Fe₄S₄(DurS)₂(tap)₂] (**4**): 0,225 g (1,12 mmol) Thioantipyrin wird zu einer Lösung von 1,00 g (2,23 mmol) [Fe(N(SiMe₃)₂)₂] in 50 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nachdem sich der Ligand vollständig gelöst hat, wird 0,741 g (4,45 mmol) 2,3,5,6-Tetramethylthiophenol, gelöst in 20 ml THF, zügig, ohne die Reaktionslösung zu rühren, hinzugegeben. Es wird kurz geschüttelt und 71 mg (2,23 mmol) Schwefel, gelöst in 15 ml THF, zugegeben. Nachdem die Reaktionslösung abermals kurz geschüttelt wurde, läßt man 48 h stehen und

filtriert anschließend die entstandenen Kristalle ab. Ausbeute: 0,60 g (85%).

Die Verbindung kristallisiert mit 2,5 THF pro Formeleinheit.

$C_{52}H_{70}N_4S_8Fe_4O_{2,5}$ (1271,0 g/mol)

Ber. C 49,14 H 5,55 N 4,41 S 20,18%,

Gef. C 49,24 H 5,48 N 4,69 S 20,06%.

$[Fe_6S_6I_2(PMePh_2)_4]$ (**5**): Zu einer Lösung von 1,243 g (1,00 mmol) $BTEA_2[Fe_4S_4I_4]$ in 80 ml Acetonitril wird unter starkem Rühren 0,721 g (3,60 mmol) Diphenylmethylphosphan gegeben. Binnen 12 h ist die Kristallisation abgeschlossen und man erhält 0,90 g (0,57 mmol) $[Fe_6S_6I_2PMePh_2)_4]$ in Form kompakter schwarzer Stäbchen (95%).

$C_{52}H_{52}Fe_6I_2P_4S_6$ (1582,15 g/mol)

Ber. C 39,48 H 3,31 Fe 21,18%,

Gef. C 38,94 H 3,13 Fe 21,6%.

$[Fe_6S_6I_2(PMe_2Ph)_4]$ (**6**): Zu einer Lösung von 1,243 g (1,00 mmol) $BTEA_2[Fe_4S_4I_4]$ in 80 ml Acetonitril wird unter starkem Rühren 0,497 g (3,60 mmol) Dimethylphenylphosphan gegeben. Nach 12 h ist die Kristallisation abgeschlossen und man erhält 0,70 g (89%) $[Fe_6S_6I_2(PMe_2Ph)_4]$ in Form kompakter schwarzer Blöcke.

$C_{32}H_{24}Fe_6I_2P_4S_6$ (1313,7 g/mol)

Ber. C 29,26 H 1,84 Fe 25,51%,

Gef. C 28,98 H 1,69 Fe 25,66%.

$[Fe_6S_6(TipS)_2(PMe_2Ph)_4]$ (**7**): Zu einer Lösung vom 0,50 g (0,46 mmol) $[Fe_4S_4(TipS)_2(tmtu)_2]$ (**2**) in 60 ml Acetonitril wird 0,92 g (4,6 mmol) Diphenylmethylphosphan gegeben. Das Gemisch wird nur wenige Minuten gerührt und bei RT aufbewahrt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen kann eine kristalline Fraktion von **7** abfiltriert werden. Diese wird mit wenig Acetonitril gewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,31 g (61%).

$C_{82}H_{98}Fe_6P_4S_8$ (1799,1 g/mol)

Ber. Fe 25,51%,

Gef. Fe 25,66%.

Kristallstrukturanalysen

Für die Strukturuntersuchungen wurden Einkristalle von **1**, **5**, **6**, **7** und **8** in Markröhrchen eingeschlossen. Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Siemens-Stoe-AED 2-Vierkreisdiffraktometer (ω -2 θ -scan, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler). Kristalldaten, Meßdaten und abschließende *R*-Werte sind in Tab. II zusammengestellt. Die gemessenen Intensitäten wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie teilweise empirischen Absorptionskorrekturen (s. Tab. II) zu Strukturfaktoren reduziert. Die Strukturen wurden nach direkten Methoden mit den Program-

Tab. II. Kristalldaten, Meßdaten und abschließende *R*-Werte von **1**, **5**, **6** und **8**.

	1	5	6	8
Farbe, Form	schwarze Nadeln	schwarze Nadeln	schwarze Blöcke	schwarze Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	monoklin, $P2_1/c$	monoklin, $P2_1/m$	monoklin, $P2_1$
Gitterkonstanten [pm, °]	$a = 4606,0(6)$ $b = 991,0(2)$ $c = 3207,3(5)$ $\beta = 103,40(2)$	$a = 2398,60(10)$ $b = 2070,50(10)$ $c = 1211,10(10)$ $\beta = 91,940(10)$	$a = 1015,4(2)$ $b = 1852,8(2)$ $c = 1283,2(2)$ $\beta = 96,170(10)$	$a = 1239,60(10)$ $b = 2084,80(10)$ $c = 1487,20(10)$ $\beta = 100,480(10)$
Volumen der Zelle [pm ³]	$14241(4) \times 10^6$	$6011,2(6) \times 10^6$	$2400,1(7) \times 10^6$	$3779,3(4) \times 10^6$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	8	4	2	2
Röntgenographische Dichte [g×cm ⁻³]	1,322	1,748	1,846	1,580
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,218	2,786	3,469	2,229
Absorptionskorrektur	–	empirisch (ψ -Scan)	empirisch (ψ -Scan)	empirisch (ψ -Scan)
$\sin \theta_{\max}/\lambda$ [Å ⁻¹]	0,5723	0,5497	0,5723	0,5722
Zahl der unabhängigen Reflexe	11181	8359	3898	6410
Zahl der beobachteten Reflexe ^a	4234	5705	2971	5305
Zahl der Variablen	638	517	192	571
<i>R</i> -Werte für beobachtete Reflexe ^a	$R_1 = 0,0943$ $wR_2 = 0,1775$	$R_1 = 0,0443$ $wR_2 = 0,0910$	$R_1 = 0,0460$ $wR_2 = 0,1062$	$R_1 = 0,0429$ $wR_2 = 0,1040$

^a $I > 2\sigma(I)$; zu Definitionen von R_1 , R_1 und σ siehe [23]; Verfeinerung an F^2 .

Tab. III. Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle von **1** und **5**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
1				
Fe(1)	851(1)	7744(2)	1451(1)	49(1)
Fe(2)	614(1)	5317(2)	1160(1)	45(1)
Fe(3)	1223(1)	5605(2)	1411(1)	45(1)
Fe(4)	886(1)	5700(2)	2012(1)	43(1)
S(1)	457(1)	6716(4)	1620(1)	51(1)
S(2)	905(1)	6658(4)	845(1)	51(1)
S(3)	1261(1)	7091(4)	1958(1)	52(1)
S(4)	949(1)	3912(3)	1596(1)	48(1)
S(5)	816(1)	10056(3)	1511(1)	56(1)
S(6)	238(1)	4163(4)	685(1)	54(1)
S(7)	1651(1)	4778(4)	1301(1)	61(1)
S(8)	864(1)	5141(4)	2680(1)	55(1)
N(1)	1364(3)	10841(11)	2005(3)	51(3)
N(2)	1351(3)	10714(10)	1324(3)	50(3)
C(1)	1178(3)	10527(13)	1615(4)	49(4)
C(2)	1639(3)	11261(15)	1952(5)	62(4)
C(3)	1627(3)	11191(14)	1533(5)	58(4)
C(4)	1262(3)	10547(14)	2410(4)	62(4)
C(5)	1492(4)	9780(14)	2727(4)	86(6)
C(6)	1174(4)	11851(16)	2601(5)	99(6)
C(7)	1870(4)	11829(18)	2298(6)	111(7)
C(8)	1876(3)	11460(16)	1315(5)	90(6)
C(9)	1229(4)	10472(16)	853(4)	71(5)
C(10)	1159(4)	11820(15)	622(5)	94(6)
C(11)	1406(4)	9496(16)	667(5)	86(5)
N(3)	– 85(2)	3320(11)	1262(3)	50(3)
N(4)	– 299(2)	4916(11)	831(3)	49(3)
C(12)	– 49(3)	4160(13)	945(4)	42(3)
C(13)	– 354(3)	3574(14)	1363(4)	48(4)
C(14)	– 501(3)	4560(15)	1090(4)	54(4)
C(15)	142(3)	2303(14)	1464(5)	55(4)
C(16)	253(3)	2582(17)	1938(4)	82(5)
C(17)	22(3)	878(15)	1359(6)	88(5)
C(18)	– 479(3)	2853(16)	1688(5)	79(5)
C(19)	– 796(3)	5158(16)	1067(4)	74(5)
C(20)	– 345(3)	5963(16)	493(4)	61(4)
C(21)	– 299(4)	7363(15)	696(5)	97(6)
C(22)	– 631(3)	5788(17)	158(5)	87(5)
C(23)	1847(2)	6107(9)	1117(4)	59(4)
C(24)	2048(2)	6887(11)	1436(3)	67(5)
C(25)	2210(2)	7885(10)	1270(4)	82(5)
C(26)	2208(2)	8007(9)	831(4)	87(6)
C(27)	2005(2)	7224(11)	545(3)	81(5)
C(28)	1821(2)	6270(10)	690(3)	70(5)
C(29)	2079(4)	6784(17)	1902(5)	79(5)
C(30)	2128(5)	8086(19)	2144(6)	130(8)
C(31)	2306(4)	5725(21)	2084(6)	125(8)
C(32 A)	2380(4)	9169(15)	679(6)	105(8)
C(33 A)	2214(5)	10027(26)	297(7)	154(12)
C(34 A)	2672(5)	8633(31)	587(9)	167(14)
C(32 B)	2505(4)	8724(29)	839(15)	66(18)
C(33 B)	2418(11)	9994(47)	561(24)	179(44)
C(34 B)	2717(11)	7847(45)	644(17)	56(16)
C(35)	1618(4)	5459(17)	349(5)	76(5)
C(36)	1471(5)	6250(23)	– 43(6)	154(9)
C(37)	1783(5)	4292(21)	216(6)	138(8)

Tab. III. Fortsetzung.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(38)	1020(2)	6497(8)	3027(2)	46(3)
C(39)	830(2)	7582(9)	3084(3)	46(3)
C(40)	934(2)	8549(8)	3407(3)	59(4)
C(41)	1227(2)	8405(9)	3669(2)	71(5)
C(42)	1407(2)	7376(11)	3603(3)	69(5)
C(43)	1307(2)	6418(8)	3284(3)	55(4)
C(44)	524(3)	7797(14)	2811(4)	53(4)
C(45)	287(3)	7392(17)	3063(5)	85(5)
C(46)	461(3)	9201(16)	2634(5)	82(5)
C(47 A)	1429(5)	9272(20)	4017(6)	114(15)
C(48 A)	1377(8)	8919(32)	4461(9)	119(15)
C(49 A)	1398(8)	10807(23)	3945(10)	99(13)
C(47 B)	1293(5)	9451(15)	4034(5)	42(7)
C(48 B)	1173(7)	9002(31)	4422(8)	93(12)
C(49 B)	1196(10)	10917(24)	3917(13)	171(23)
C(50)	1516(4)	5270(18)	3225(5)	84(5)
C(51)	1572(5)	4232(21)	3583(7)	169(11)
C(52)	1792(4)	5733(20)	3122(7)	136(8)
C(53)	338(5)	8337(22)	21(6)	134(8)
Cl(1)	590(2)	8427(8)	– 308(2)	171(3)
Cl(2)	378(1)	9775(8)	349(2)	169(3)
C(54 A)	2568(3)	4627(12)	1027(4)	231(14)
Cl(3 A)	2873(4)	4741(24)	1478(6)	182(9)
Cl(4 A)	2596(4)	3197(22)	707(7)	171(9)
C(54 B)	2568(3)	4627(12)	1027(4)	231(14)
Cl(3 B)	2670(6)	3556(28)	1479(6)	232(12)
Cl(4 B)	2696(7)	4008(33)	584(6)	256(16)
C(54 C)	2568(3)	4627(12)	1027(4)	231(14)
Cl(3 C)	2911(4)	5469(21)	1225(9)	210(11)
Cl(4 C)	2598(5)	2867(14)	1121(14)	297(17)
5				
I(1)	1424(1)	4335(1)	4989(1)	103(1)
I(2)	3851(1)	6687(1)	3646(1)	69(1)
Fe(1)	2219(1)	4363(1)	1203(1)	39(1)
Fe(2)	2254(1)	5563(1)	2031(1)	41(1)
Fe(3)	3039(1)	4597(1)	2734(1)	40(1)
Fe(4)	1994(1)	4582(1)	3328(1)	46(1)
Fe(5)	3059(1)	5146(1)	742(1)	41(1)
Fe(6)	3297(1)	5841(1)	2563(1)	43(1)
S(1)	2658(1)	4438(1)	– 312(2)	65(1)
S(2)	1516(1)	4952(1)	1813(2)	47(1)
S(3)	2486(1)	3753(1)	2641(2)	47(1)
S(4)	2645(1)	5382(1)	3695(1)	44(1)
S(5)	2806(1)	6161(1)	1039(2)	49(1)
S(6)	3773(1)	4990(1)	1934(1)	47(1)
P(1)	1601(1)	3631(1)	346(2)	46(1)
P(2)	1694(1)	6428(1)	2371(2)	52(1)
P(3)	3640(1)	4182(1)	4074(2)	50(1)
P(4)	3672(1)	5457(1)	– 586(2)	51(1)
C(1)	1079(2)	4065(2)	– 511(4)	45(2)
C(2)	520(2)	4076(2)	– 248(4)	60(2)
C(3)	139(2)	4431(3)	– 891(5)	67(2)
C(4)	319(2)	4775(2)	– 1798(4)	73(3)
C(5)	878(2)	4765(2)	– 2061(4)	76(3)
C(6)	1259(2)	4410(3)	– 1418(4)	64(2)
C(7)	1201(2)	3110(2)	1254(3)	44(2)
C(8)	960(2)	3377(2)	2176(4)	61(2)
C(9)	660(2)	2988(2)	2880(3)	61(2)
C(10)	602(2)	2332(2)	2662(4)	62(2)

Tab. III. Fortsetzung.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(11)	843(2)	2065(2)	1739(5)	76(3)
C(12)	1143(2)	2454(2)	1036(4)	62(2)
C(13)	1912(3)	3072(4)	– 621(6)	63(2)
C(14)	1241(2)	6297(3)	3534(4)	58(2)
C(15)	695(2)	6085(3)	3366(4)	65(2)
C(16)	374(2)	5935(3)	4266(5)	76(3)
C(17)	599(3)	5998(3)	5333(4)	94(3)
C(18)	1145(3)	6211(3)	5501(3)	96(3)
C(19)	1466(2)	6360(3)	4601(5)	81(3)
C(20)	1246(2)	6640(3)	1166(4)	52(2)
C(21)	1326(2)	6330(2)	165(5)	72(2)
C(22)	1002(3)	6500(3)	– 764(4)	91(3)
C(23)	599(2)	6980(3)	– 693(5)	91(3)
C(24)	520(2)	7289(3)	308(6)	84(3)
C(25)	843(2)	7119(3)	1238(5)	73(2)
C(26)	2054(4)	7173(4)	2731(8)	84(3)
C(27 A)	3398(5)	3660(6)	5118(8)	49(7)
C(28 A)	3335(6)	3002(6)	4929(9)	53(5)
C(29 A)	3114(6)	2609(4)	5735(11)	74(8)
C(30 A)	2955(6)	2875(5)	6730(10)	71(6)
C(31 A)	3017(5)	3533(5)	6919(8)	65(5)
C(32 A)	3239(5)	3926(4)	6113(9)	59(4)
C(27 B)	3294(6)	3669(7)	5126(9)	51(7)
C(28 B)	3400(6)	3010(7)	5197(12)	85(8)
C(29 B)	3141(7)	2639(5)	5988(14)	84(9)
C(30 B)	2777(6)	2927(6)	6707(12)	102(9)
C(31 B)	2671(5)	3586(7)	6636(10)	83(6)
C(32 B)	2929(5)	3957(5)	5846(10)	71(5)
C(33)	4197(2)	3692(3)	3527(5)	61(2)
C(34)	4114(2)	3389(3)	2511(5)	91(3)
C(35)	4537(3)	3018(3)	2076(5)	113(4)
C(36)	5043(3)	2951(3)	2658(7)	104(4)
C(37)	5126(2)	3254(4)	3674(7)	131(5)
C(38)	4703(3)	3625(3)	4109(5)	104(4)
C(39)	3990(4)	4820(4)	4876(6)	71(2)
C(40)	3341(2)	5851(2)	– 1787(3)	51(2)
C(41)	3479(2)	6479(2)	– 2078(4)	72(2)
C(42)	3238(2)	6756(2)	– 3026(5)	82(3)
C(43)	2861(2)	6405(3)	– 3682(4)	76(3)
C(44)	2723(2)	5777(3)	– 3390(4)	80(3)
C(45)	2964(2)	5500(2)	– 2443(4)	69(2)
C(46)	4089(2)	4813(3)	– 1182(4)	59(2)
C(47)	4040(2)	4178(3)	– 824(4)	79(3)
C(48)	4356(3)	3694(2)	– 1295(6)	103(4)
C(49)	4721(2)	3845(3)	– 2123(5)	99(4)
C(50)	4771(2)	4480(4)	– 2481(4)	83(3)
C(51)	4455(2)	4964(3)	– 2011(4)	73(3)
C(52)	4198(3)	6032(4)	– 78(6)	73(3)

men SHELXTLPC und SHELXL 93 gelöst und an F² verfeinert [23]. Die Atomparameter sind in

Tab. III aufgeführt*. (Dies gilt für die Verbindungen **1** und **5**). Die dort nicht aufgelisteten H-Atome wurden an berechneten Positionen mit konstanten, an die C-Atome gekoppelten Parametern in die Verfeinerung einbezogen. Für **6** und **8** (siehe auch Tab. II) wurden die vollständigen Daten ebenfalls hinterlegt, für **7** werden auf Grund der geringen Qualität der Daten (Messung bis zu $2\theta_{\max} = 40^\circ$) im folgenden lediglich die Gitterkonstanten zur Charakterisierung der Verbindung angegeben. Unabhängig davon konnte die Struktur eindeutig gelöst werden.

[Fe₆S₆(SR')₂(PMePh₂)₄] (**7**): triklin, P1, *Z* = 2, *a* = 1458,7(2), *b* = 1715,5(2), *c* = 2069,2(3) pm, α = 101,83(1), β = 97,10(1), γ = 105,36(1)°, *V* = 4799,4(11)×10⁶ pm³.

Behandlung der Fehlordnungen bzw. der Phenylgruppen:

1: Isopropylgruppe C32–C34: auf zwei Positionen mit konstanten C–C-Abständen (154,0 pm) verfeinert (Besetzungsfaktoren 0,75 und 0,25); Isopropylgruppe C47–C49: auf zwei Positionen mit konstanten C–C-Abständen (154,0 pm) verfeinert (Besetzungsfaktoren jeweils 0,5); Molekül CH₂Cl₂ C54, Cl3, Cl4: auf drei Positionen mit konstanten C–Cl-Abständen (177,0 pm) verfeinert (Besetzungsfaktoren jeweils 0,33).

5: Phenylring C27–C32: auf zwei Positionen als idealer Sechsring verfeinert (Besetzungsfaktor jeweils 0,5); alle anderen Phenylringe wurden ebenfalls als ideale Sechsringe verfeinert.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 391000 (**1**), 391001 (**5**), 391002 (**6**), 391003 (**8**) angefordert werden.

- [1] W. Kaim, B. Schwederski: *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart (1995); S. J. Lipard und J. Berg: *Bioanorganische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag*, Heidelberg (1995).
- [2] M. G. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4500 (1984); M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, A. Simopoulos, A. Kostikas, V. Papaefthymiou, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4925 (1985).
- [3] U. Bierbach, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1629 (1991).
- [4] M. A. Tyson, K. D. Demadis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **34**, 4519 (1995).
- [5] W. Saak, S. Pohl, *Z. Naturforsch.* **43b**, 813 (1988); S. Pohl, U. Bierbach, *Z. Naturforsch.* **46b**, 68 (1991).
- [6] J. A. Weigel, K. K. Srivastava, E. P. Day, E. Münck, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8015 (1990); C. Goh, J. A. Weigel, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **33**, 4861 (1994).
- [7] B. S. Snyder, M. S. Reynolds, I. Noda, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **27**, 595 (1988).
- [8] B. S. Snyder, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **27**, 2339 (1988).
- [9] M. S. Reynolds, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **27**, 4494 (1988).
- [10] B. S. Snyder, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **29**, 274 (1990).
- [11] C. Chen, J. Cai, Q. Liu, D. Wu, X. Lei, K. Zhao, B. Kang, *Inorg. Chem.* **29**, 4878 (1990).
- [12] I. Noda, B. S. Snyder, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **25**, 3851 (1986).
- [13] L. Cai, B. M. Segal, J. R. Long, M. J. Scott, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8863 (1995).
- [14] W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.* **96**, 153 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 151 (1984); M. G. Kanatzidis, W. R. Dunham, W. R. Hagen, D. Coucouvanis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 356; W. E. Cleland, B. A. Averill, *Inorg. Chim. Acta* **106**, L17 (1985); M. G. Kanatzidis, A. Salifoglou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **25**, 2460 (1986), *zit. Lit.*
- [15] S. Pohl, W. Barklage, W. Saak, U. Opitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1251.
- [16] S. Pohl, U. Opitz, *Angew. Chem.* **105**, 950 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 863 (1993).
- [17] M. J. Scott, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **105**, 621 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 564 (1993).
- [18] S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch.* **43b**, 457 (1988).
- [19] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [20] A. T. Bikkulova, A. P. Kapina, E. A. Medvedeva, *J. Appl. Chem. USSR* **58**, 1684 (1985).
- [21] R. A. Anderson, K. Faegri, J. C. Greden, A. Haaland, M. F. Lappert, W. Q. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **27**, 1782 (1988).
- [22] W. Saak, S. Pohl, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1105 (1985).
- [23] Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, 1990; G. M. Sheldrick, Göttingen (1993).