

**[Fe₂o-(SCH₂)₂C₆H₄]₂[SC₆H₅]₂]²⁻ und
[Fe₂o-(SCH₂)₂C₆H₄]₃]²⁻:
Zweikernige Thiolatoeisen(II)-Anionen mit
tetraedrischer FeS₄-Koordination****

Von *Gerald Henkel**, *Wolfgang Tremel* und *Bernt Krebs*

Mehrkernige Fe^{II}-Thiolat-Komplexe mit Molekülgerüsten aus kantenverknüpften Schwefel-Polyedern sind kaum bekannt. Zu ihnen gehören das wegen der Ähnlichkeit seiner Koordinationseinheit mit dem [3Fe]-Zentrum aus *Desulfovibrio gigas* (Dg Fd II)^[2] interessante Anion [Fe₃S(S₂-dur)₃]²⁻ **1**^[1] (S₂-dur = Durol- α , α' -dithiolat) sowie [Fe₂(SEt)₆]²⁻ **2**^[4] und [Fe₂(S₂-dur)₂(S₂CNMe₂)₂]²⁻ **3**^[5]. Bei Untersuchungen des Systems FeCl₂/X/Y [X = o-Xylo- α , α' -dithiolat (S₂-o-xyl) oder S₂-dur; Y = RS⁻, RSe⁻, S²⁻, Se²⁻ oder 1,1-Dithiolat] haben wir zwei neue Anionen [Fe₂(S₂-o-xyl)₂(SPh)₂]²⁻ **4** und [Fe₂(S₂-o-xyl)₃]²⁻ **5**^[11] als [Me₄N]₂[Fe₂(S₂-o-xyl)₂(SPh)₂]_{1/3} MeCN · 2/3 THF **6** bzw. [Me₄N]₂[Fe₂(S₂-o-xyl)₃]₅ MeOH **7** isoliert. Sowohl **4** als auch **5** kommen als Modelle für die aktiven Zentren der reduzierten Form des Desulforedoxins, eines [2Fe]-Proteins ohne labilen Schwefel aus *Desulfovibrio gigas*^[15], in Frage. Für den wie **1** aufgebauten dreikernigen Cluster [Fe₃S(S₂-o-xyl)₃]²⁻ **8** fanden wir einen direkten Syntheseweg.

Die Reaktion von FeCl₂ mit äquimolaren Mengen Na₂S₂-o-xyl in Methanol ergibt einen dunkelbraunen Niederschlag der Zusammensetzung FeS₂-o-xyl. Bei Zugabe von Thiophenolat entsteht das zweikernige Anion **4** (Fig. 1), analog mit Selenophenolat das Anion [Fe₂(S₂-o-xyl)₂(SePh)₂]²⁻. Läßt man auf den Niederschlag K₂S oder Na/NaHS in Methanol einwirken, so bildet sich das dreikernige Anion **8**, mit K₂Se das analoge Produkt [Fe₃Se(S₂-o-xyl)₃]²⁻. Bei der Umsetzung mit NaS₂P(p-tol)₂ wurde **5** als unerwarteter Nebenbestandteil eines Produktgemisches erhalten, in dem auch **8** nachgewiesen werden konnte.

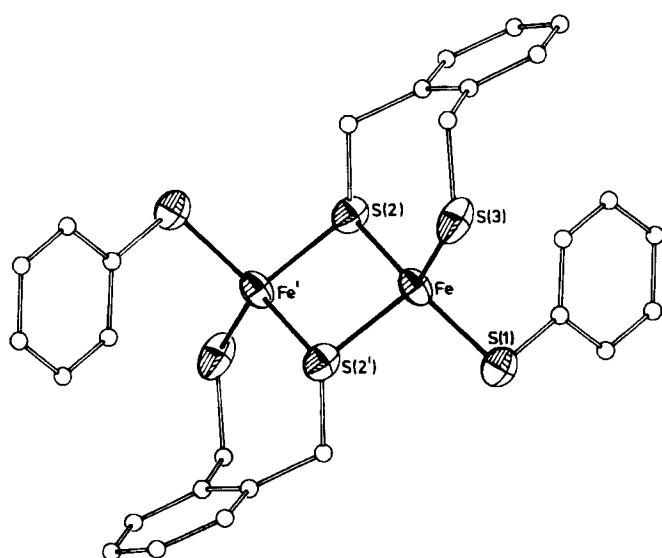


Fig. 1. Struktur des Anions **4** im Kristall von **6** mit Schwingungsellipsoiden der Fe- und S-Atome (140 K, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] (σ : 0.1 pm): Fe-Fe' 297.7, Fe-S(1) 230.3, Fe-S(2) 236.8, Fe-S(2') 236.3, Fe-S(3) 230.3; SFeS-Winkel [$^\circ$] (σ : 0.05°): 102.03 (S(2)-Fe-S(2')) bis 115.80 (S(1)-Fe-S(3)).

[*] Dr. G. Henkel, W. Tremel, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Das Salz **6** kristallisiert trigonal (Raumgruppe R $\bar{3}$) aus Acetonitril/Tetrahydrofuran/Ether, das Salz **7** aus Methanol monoklin (Raumgruppe P₂1/n). Die Fe₂S₆-Gerüste ihrer komplexen Anionen bestehen aus FeS₄-Tetraedern, deren Verknüpfung über Kanten zu kurzen Metall-Metall-Abständen (297.7(1) pm in **4**, 287.9(1) pm in **5**) führt.

Der zentrale Fe₂S₂-Ring in **4** ist exakt planar. Das Fe₂S₆-Gerüst hat D_{2h}-Symmetrie; ein vergleichbares Gerüst (Fe-Fe 297.8 pm) liegt im Komplex **2** vor, der ausschließlich monofunktionelle SR-Liganden enthält.

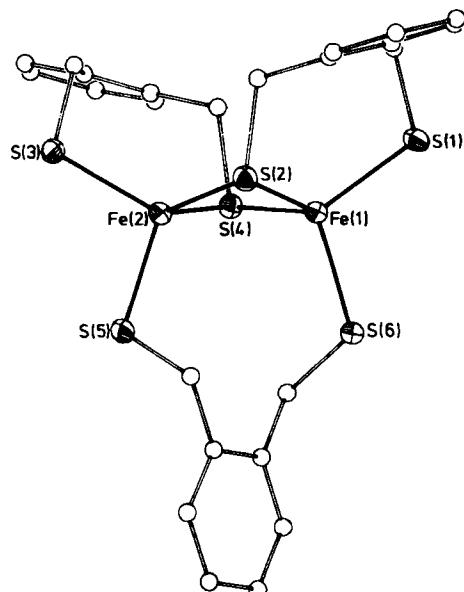


Fig. 2. Struktur des Anions **5** im Kristall von **7** mit Schwingungsellipsoiden der Fe- und S-Atome (140 K, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] (σ : 0.1 pm): Fe(1)-Fe(2) 287.9, Fe(1)-S(1) 230.6, Fe(1)-S(2) 236.6, Fe(1)-S(4) 235.1, Fe(1)-S(6) 231.4, Fe(2)-S(2) 236.1, Fe(2)-S(3) 229.1, Fe(2)-S(4) 236.9, Fe(2)-S(5) 231.1; SFeS-Winkel [$^\circ$] (σ : 0.04°): 102.11 (S(2)-Fe(1)-S(4)) bis 119.31 (S(2)-Fe(2)-S(3)). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50397, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Im Anion **5** (Fig. 2) mit C_{2v}-Symmetrie des Fe₂S₆-Gerüstes überrascht als Strukturmerkmal eine henkelartige S₂-o-xyl-Brücke über den Fe₂S₂-Ring, wodurch ein neungliedriger Heterocyclus im polycyclischen System erzeugt wird. Somit leitet sich **5** aus **4** unter Ersatz der beiden Monothiolatliganden durch einen ausschließlich terminal an zwei Fe-Atome gebundenen Dithiolatliganden ab.

Wegen des kurzen S...S-Abstandes im „Henkel“ ist der zentrale Fe₂S₂-Ring in **5** nicht mehr eben, sondern entlang des S...S-Vektors gefaltet; der mittlere S...S-Abstand der beiden nicht überbrückenden Dithiolatliganden beträgt 393.1 pm und ist damit um 32.2 pm kürzer als der Abstand im überbrückenden Liganden (425.3(1) pm). Der Metall-Metall-Abstand in **5** ist mit 287.9(1) pm um ca. 10 pm kürzer als in **4**, was von sterischen Effekten herrühren könnte.

Die Komplexe **1**, **2**, **4** und **5** unterscheiden sich vom Adamantanalogon [Fe₄(SPh)₁₀]²⁻^[10] durch die Verknüpfung der FeS₄-Tetraeder. Während bei Eckenverknüpfung Fe-Fe-Abstände von ca. 393 pm erreicht werden, führt Kantenverknüpfung zu kürzeren Abständen und somit stärkeren Metall-Metall-Wechselwirkungen in FeS-Clustern.

Das Elektronenspektrum von **4** (in MeCN) ist im VIS-Bereich ($\lambda > 400$ nm) bandenlos, die Absorption steigt im UV-Bereich durch Charge-Transfer-Übergänge stark an.

Das Spektrum von **5** (in Dimethylformamid) weist bei 360 nm eine charakteristische Bande auf. Im Spektrum von **8** findet man eine charakteristische Bande bei 345 nm, die zur Identifizierung geeignet ist.

Eingegangen am 11. November 1982,
in veränderter Fassung am 18. Januar 1983 [Z 200]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 323–346

- [1] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1033.
- [2] M. R. Antonio, B. A. Averill, I. Moura, J. J. G. Moura, W. H. Orme-Johnson, B.-K. Teo, A. V. Xavier, *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 6646.
- [4] K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5496.
- [5] G. Henkel, W. Tremel, U. Kuhlmann, B. Krebs, *XXI. Int. Conf. Coord. Chem., Toulouse 1980, Abstr.* 351.
- [10] K. S. Hagen, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L17.
- [11] Eine Verbindung $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{-o-xylyl})_3]$ wurde bereits auf anderem Wege hergestellt und anhand ihres Elektronenspektrums sowie Cyclovoltammogramms charakterisiert (R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 72 (1975) 2868). Aus einer Fußnote in [4] geht hervor, daß es sich bei dem Anion in dieser Verbindung und dem Anion **5** um Isomere handelt.
- [15] I. Moura, B. H. Huynh, R. P. Hausinger, J. LeGall, A. V. Xavier, E. Münc, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 2493.

Eine neuartige Blei-Sauerstoff-Baugruppe: $\text{Pb}_8\text{O}_4^{8+}$

Von Hans-Lothar Keller*

Wie die Thalliumverbindung $\text{TiPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$, **1** [1] enthält auch tetragonal kristallisierendes $\text{Pb}_9\text{O}_4\text{Br}_{10}$, **2** in der Kristallstruktur eine auffällige und neuartige Pb_8O_4 -Gruppe (Fig. 1). Als „Kern“ dieser Baueinheit liegt ein Pb_4O_4 -Wür-

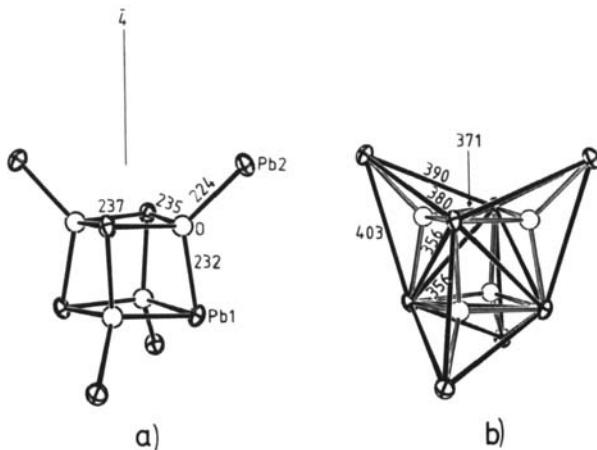


Fig. 1. Die Baugruppe Pb_8O_4 in $\text{TiPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$, **1** [1]: a) ohne und b) mit Hervorhebung der durch O-Atome zentrierten Pb_4 -Tetraeder (Abstände in pm).

fel mit der Punktsymmetrie $\bar{4}$ vor und erinnert an „Cuban“-Einheiten in $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7] sowie $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ [8]. Im Unterschied hierzu ist jedoch bei **1** und **2** über jeder mit Sauerstoffatomen besetzten Würfellecke ein weiteres Bleiatom auf der verlängerten Würfeldiagonalen angeordnet. Die Sauerstoffatome sind somit tetraedrisch von Bleiatomen umgeben. Vier dieser OPb_4 -Tetraeder sind über jeweils drei Kanten miteinander verknüpft und bilden so die Pb_8O_4 -Einheit, die als isolierter mehrkerniger Metallkomplex^[9] bezeichnet werden kann.

[*] Dr. H.-L. Keller

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40, Haus N13a, D-2300 Kiel

Die Ladung der äußeren Pb^{2+} wird durch Br^- kompensiert, wodurch die gesamte Pb_8O_4 -Gruppe eingehüllt wird (Fig. 2). Pro Elementarzelle liegen zwei dieser durch eine Bromidionenmatrix getrennten Blei-Sauerstoff-Einheiten vor.

