

**[Fe₂(*o*-(SCH₂)₂C₆H₄)₂(SC₆H₅)₂)²⁻ und
[Fe₂(*o*-(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*-Xylol- 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*^[13], 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.

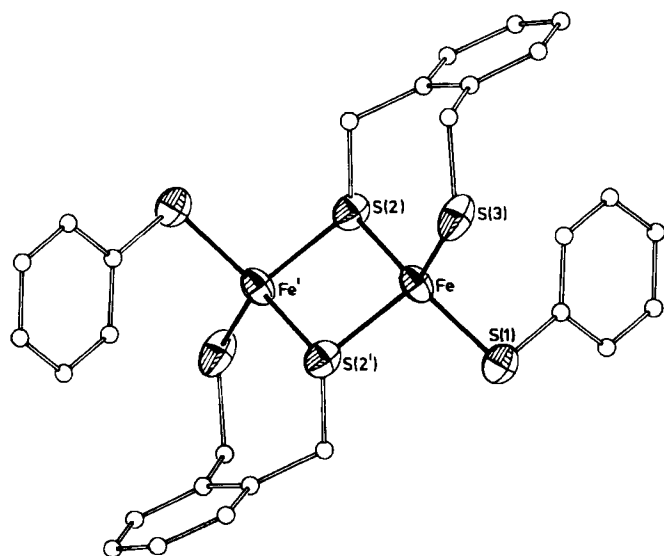


Fig. 1. Struktur des Anions 4 im Kristall von 6 mit Schwingungsellipsoiden der Fe- und S-Atome (140 K, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] (σ : 0.1 pm): Fe–Fe' 297.7, Fe–S(1) 230.3, Fe–S(2) 236.8, Fe–S(2') 236.3, Fe–S(3) 230.3; SFeS-Winkel [°] (σ : 0.05°): 102.03 (S(2)–Fe–S(2')) bis 115.80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

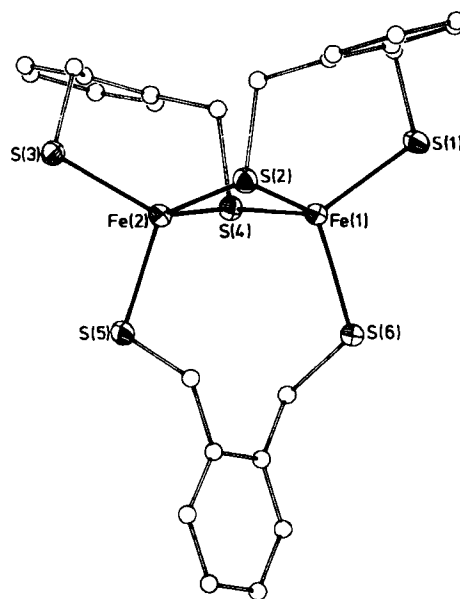


Fig. 2. Struktur des Anions 5 im Kristall von 7 mit Schwingungsellipsoiden der Fe- und S-Atome (140 K, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] (σ : 0.1 pm): Fe(1)–Fe(2) 287.9, Fe(1)–S(1) 230.6, Fe(1)–S(2) 236.6, Fe(1)–S(4) 235.1, Fe(1)–S(6) 231.4, Fe(2)–S(2) 236.1, Fe(2)–S(3) 229.1, Fe(2)–S(4) 236.9, Fe(2)–S(5) 231.1; SFeS-Winkel [°] (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-Gerüsts 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 Adamantananalogen [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 (λ > 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 $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{-o-xy})_3]$ 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. Münck, *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 $\text{TlPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$ **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-

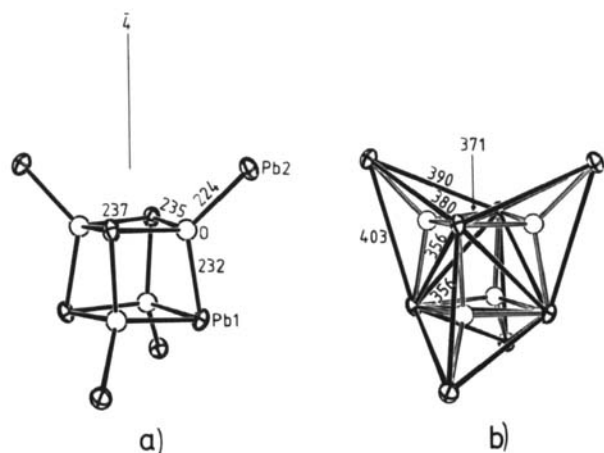


Fig. 1. Die Baugruppe Pb_8O_4 in $\text{TlPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$ **1** [1]: a) ohne und b) mit Hervorhebung der durch O-Atome zentrierten Pb_4 -Tetraeder (Abstände in pm).

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 Würfelfecke 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 Metallokomplex^[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.

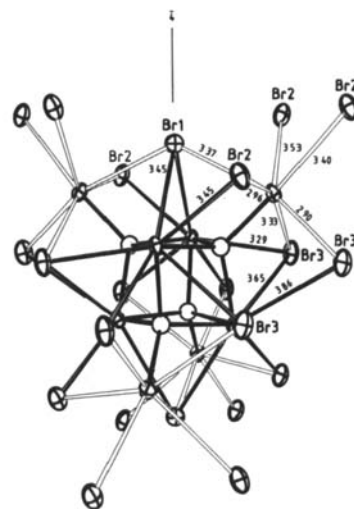


Fig. 2. Die Pb_8O_4 -Gruppe mit Bromidionenumgebung in $\text{TlPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$ [1].

Parallel zu den in der Elementarzelle vorhandenen vierzähligen Drehachsen sind aus Bromatomen gebildete, nur wenig verzerrte tetragonale Prismen in **1** und **2** aufeinander gestapelt. In **1** ist jedes übernächste Prisma mit Thalliumatomen zentriert, die Prismen dazwischen bleiben frei und sind gegenüber den besetzten längs $[001]$ elongiert (Fig. 3a); die Abstandsverhältnisse für Thallium entspre-

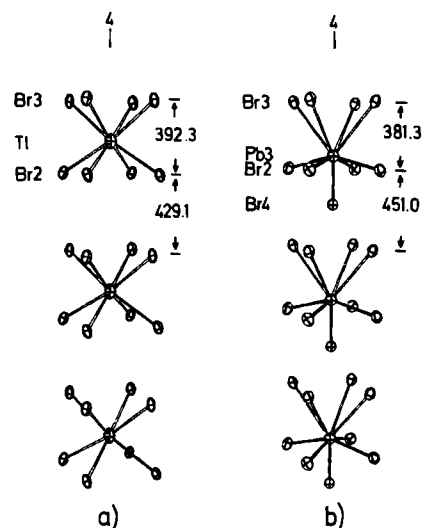


Fig. 3. Abfolge der aus Br^- gebildeten tetragonalen Prismen parallel $[001]$ in a) $\text{TlPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$ und b) $\text{Pb}_9\text{O}_4\text{Br}_{10}$. Die fünf nächsten Br-Nachbarn von Pb3 sind durch ausgefüllte Verbindungslinien hervorgehoben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50365, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

chen denen in $\text{TlBr}^{[10]}$. In **2** sind die tetragonalen Prismen wesentlich stärker gestreckt bzw. gestaucht als in **1**; in den gestreckten Prismen befinden sich hier Bromatome, in den gestauchten Nachbarprismen Bleiatome (Fig. 3b).

Letztere sind aus dem Zentrum in Richtung der quadratischen Grundfläche verschoben, was zu einem kurzen Pb-