

3040, 2980, 2940, 2880, 1480, 1440, 1260, 1100, 840, 710, 680 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.7 - 7.2$ (m, 20 H, aromat.), 5.7 – 5.9 (m, 4 H, olefin.), 5.39 (s, 1 H, benzyl.), 4.72 (d, $J = 12.5$ Hz, 1 H, benzyl.), 4.58 (d, $J = 12.6$ Hz, 1 H, benzyl.), 4.33 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, CH-O), 4.13 (m, 2 H, CH-O), 3.95 – 3.6 (m, 8 H, CH-O), 3.55 (t, $J = 10.4$ Hz, 1 H, CH-O), 3.41 (m, 1 H, CH-O), 3.15 (m, 2 H, CH-O), 2.88 (dd, $J = 6.0, 4.2$ Hz, 1 H, CH_2), 2.78 (m, 1 H, CH_2), 2.67 (m, 4 H, CH_2), 2.48 (m, 2 H, CH_2), 2.26 (m, 2 H, CH_2), 2.01 (m, 1 H, CH_2), 1.87 (m, 2 H, CH_2), 1.74 (t, $J = 12.7$ Hz, 1 H, CH_2), 1.7 (mehrere Multiplets, 4 H, CH_2), 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3), 1.10 (s, 9 H, $t\text{BuSi}$), 0.89 (s, 9 H, $t\text{BuSi}$), 0.08 (s, 3 H, CH_3Si), 0.04 (s, 3 H, CH_3Si); MS: m/z (Intensität) 1135 (24), 1106 (64), 1074 (100), 942 (33), 662 (90); HRMS: Ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}:(M + \text{H})^\oplus$: 1135.564, gef.: 1135.560. **72**: Öl; $R_f = 0.35$ (30 % Ether in Petrolether); $[\alpha]_D + 186$ ($c = 0.34$, CDCl_3); IR (Film): $\tilde{\nu}_{max} = 3090, 3040, 2950, 2885, 1600, 1460, 1430, 1400, 1105, 1070, 940, 740, 710 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.91 - 7.22$ (m, 20 H, aromat.), 5.83 (dd, $J = 10.0, 6.6$ Hz, 1 H, olefin.), 5.77 (dd, $J = 10.9, 6.2$ Hz, 1 H, olefin.), 5.69 (m, 2 H, olefin.), 5.41 (s, 1 H, benzyl.), 4.72 (d, $J = 12.6$ Hz, 1 H, benzyl.), 4.61 (d, $J = 12.6$ Hz, 1 H, benzyl.), 4.36 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H, CH-O), 4.17 (dd, $J = 9.4, 3.8$ Hz, 1 H, CH-O), 4.00 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H, CH-O), 3.90 (m, 1 H, CH-O), 3.86 (dt, $J = 10.6, 4.4$ Hz, 1 H, CH-O), 3.80 (dd, $J = 9.3, 4.4$ Hz, 1 H, CH-O), 3.76 (t, $J = 8.4$ Hz, 1 H, CH-O), 3.70 – 3.58 (mehrere Multiplets, 5 H, CH-O), 3.18 (m, 1 H, CH-O), 3.15 (dd, $J = 9.6, 2.5$ Hz, 1 H, CH-O), 3.06 (m, 1 H, CH-O), 2.74 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$), 2.37 (dd, $J = 14.2, 7.0$ Hz, 1 H, CH_2), 2.25 (m, 3 H, CH_2), 2.11 (dd, $J = 12.0, 4.3$ Hz, 1 H, CH_2), 1.88 (bs, 2 H, CH_2), 1.71 (t, $J = 11.9$ Hz, 1 H, CH_2), 1.61 (m, 3 H, CH_2), 1.44 (dd, $J = 11.3, 11.3$ Hz, 1 H, CH_2), 1.21 (s, 3 H, CH_3), 1.04 (s, 9 H, $t\text{BuSi}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.23, 138.76, 137.66, 135.52, 134.06, 131.83, 129.46, 128.91, 128.23, 128.17, 128.09, 127.55, 127.11, 127.06, 126.14, 124.10, 101.61, 85.92, 82.30, 82.14, 81.04, 77.67, 77.58, 76.84, 72.99, 72.33, 72.39, 72.26, 70.30, 69.76, 63.73, 62.65, 44.57, 35.70, 32.98, 32.64, 30.24, 29.85, 28.69, 26.86, 19.20, 16.80; MS m/z (Intensität) 913 ($M + \text{H}$, 40), 856 (55), 808 (52), 748 (100), 688 (49), 627 (45), 464 (62); HRMS: Ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Si}:(M + \text{H})^\oplus$: 913.471, gef.: 913.469; Elementaranalyse: Ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Si}:(M + \text{H})^\oplus$: 913.471, gef.: 913.469; Elementaranalyse: Ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Si}_2\text{I}:(M + \text{H})^\oplus$: 1065.459, gef.: 1065.463.$

[9] Das Gemisch wurde für die beiden nächsten Stufen eingesetzt, anschließend wurde das cis-Isomer **69** chromatographisch abgetrennt.

[10] a) S. Hanessian, P. Lavallee, *Can. J. Chem.* **53** (1975) 2975; *ibid.* **55** (1977) 562.

[11] Anhand von NMR-Untersuchungen wurde eine vorläufige Strukturzuordnung für dieses Epoxid vorgenommen.

[12] K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6538.

[13] Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Dr. Patrick Carroll, University of Pennsylvania, durchgeführt. Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht.

blaue Kupferproteine und Metallothioneine, hat ihre Erforschung wesentlich vorangetrieben^[31]. Die meisten gut charakterisierten Übergangsmetallthiolate sind ionisch^[1–3]. Typischerweise ist das Übergangsmetall von vier Thiolato-Liganden annähernd tetraedrisch umgeben. Diese Einheit kann ein einkerniger Komplex oder Bestandteil eines vielkernigen Aggregats sein. Die anionische Natur der Komplexe ist von grundlegender Bedeutung für die Verhinderung der Bildung von Polymeren. Im Gegensatz dazu fallen neutrale Übergangsmetallthiolate normalerweise als unlösliche Polymere an, die nicht gut charakterisierbar sind. Zu den Ausnahmen gehören die Strukturen weniger, homoleptischer, neutraler Thiolatokomplexe von Übergangsmetallen mit nicht vollbesetzter Schale. Beispiele dafür sind $[\text{Mo}(\text{SR})_4]$ oder $[\text{Mo}_2(\text{SR})_6]$ ($\text{R} = t\text{Bu}$ ^[4], 2,4,6-Me₃C₆H₂^[5], 2,4,6-tPr₃C₆H₂^[4, 5], $[\text{Ni}_4(\text{SR})_8]$ ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_9\text{NMe}$ ^[6], C₆H₁₁^[7], C₃H₇^[8]), $[\text{Ni}_5(\text{SEt})_{10}]$ ^[9], $[\text{Ni}_5(\text{SCH}_2\text{SiMe}_3)_{10}]$ ^[9], $[\text{Ni}_6(\text{SR})_{12}]$ ($\text{R} = \text{Et}$ ^[9], C₂H₄OH^[10]), $[\text{Ni}_8(\text{SCH}_2\text{COOEt})_{16}]$ ^[11], $[\text{Pd}_6(\text{SR})_{12}]$ ($\text{R} = t\text{Pr}$, CH₂CH₂OH)^[10] oder $[\text{Pd}_8\{\text{S}(n\text{Pr})\}_{16}]$ ^[12]). Alle diese Komplexe enthalten vierfach koordinierte Metallatome, und die Strukturen der Nickel- und Palladiumspezies veranschaulichen die Neigung dieser Komplexe zur Assoziation. Über Thiolatokomplexe von Übergangsmetallen mit nicht vollbesetzter Schale, die Koordinationszahlen kleiner drei haben^[14], wurde bisher nicht berichtet. Wir stellen hier Synthesen und Strukturen der ersten, gut charakterisierten, neutralen Thiolatokomplexe von Mn, Fe und Co vor.

Die Titelverbindungen $\{[\text{M}(\text{SAr})_2]_2\}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; Ar = 2,4,6-tBu₃C₆H₂) wurden durch Umsetzung von $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}$ ^[15], Fe^[16] oder Co^[17]) mit zwei Äquivalenten HSAr hergestellt^[18]. Stellvertretend für die ähnlichen Strukturen^[19] von **1**–**3** ist in Abbildung 1 der Eisenkomplex **2** wiedergegeben; wichtige Strukturmerkmale

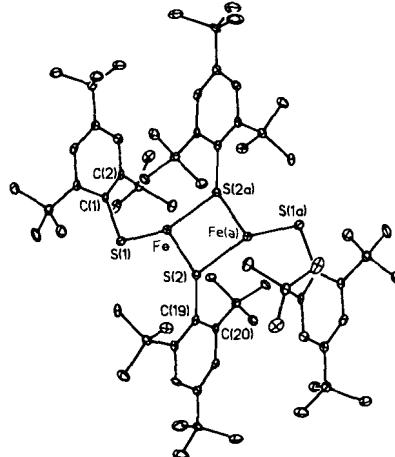


Abb. 1. Struktur von $\{[\text{Fe}(\text{SAr})_2]_2\}$ **2** im Kristall (ohne H-Atome). Die Strukturen von **1** und **3** sind ähnlich; Bildungslängen und -winkel der drei Strukturen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die isomorphen Komplexe liegen als voneinander getrennte Dimere mit einem kristallographischen Inversionszentrum vor. Die $[\text{M}_2\text{S}_2]$ -Grundeinheit ist, wie es die Symmetrie erfordert, planar, die Metallzentren entweder planar oder annähernd planar koordiniert. Die Schwefelatome der Thiolatobrücke sind in allen Fällen pyramidal koordiniert, wobei **3** die spitzeste und **1** die flachste Pyramide bildet. Obwohl jedes Metallatom annähernd trigonal-planare Umgebung hat, sind die Winkel am Metallzentrum sehr unterschiedlich (Tabelle 1). Der Grad dieser Abweichungen vom 120°-Winkel nimmt in der Reihenfolge Mn > Fe > Co ab. Die Bindungslängen der verbrückenden

Die neutralen Übergangsmetallthiolate $\{[\text{M}(\text{SAr})_2]_2\}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}; \text{Ar} = 2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)**

Von Philip P. Power* und Steven C. Shoner

Die Chemie der Übergangsmetallthiolate ist ein großes, sich rasch entwickelndes Gebiet^[1, 2]. Ihre Relevanz als Modelle für Struktur, Bindung und Funktion biologisch aktiver Zentren in Metalloproteinen wie Ferredoxin, Nitrogenasen,

[*] Prof. P. P. Power, S. C. Shoner
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) gefördert.

Tabelle 1. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1–3.

	1	2	3
M-S(1)	2.317(3)	2.256(3)	2.222(2)
M-S(2)	2.446(3)	2.365(3)	2.265(2)
M-S(2a)	2.440(3)	2.366(3)	2.269(2)
S(1)-M-S(2)	123.5(1)	123.6(1)	121.9(1)
S(1)-M-S(2a)	147.8(1)	138.2(1)	134.9(1)
S(2)-M-S(2a)	86.7(1)	92.8(1)	103.2(1)
M-S(1)-C(1)	93.1(3)	96.7(2)	107.2(2)
M-S(2)-M(a)	93.3(1)	87.2(1)	76.8(1)
M-S(2)-C(19)	120.2(3)	118.4(2)	114.1(2)
M(a)-S(2)-C(19)	126.9(3)	125.2(2)	122.3(2)
Σ M	358.0	354.6	360.0
Σ S (verbrückend)	340.0	330.8	313.2
M···M	3.554	3.262	2.818

M-S-Einheiten sind erwartungsgemäß länger als die der terminalen M-S-Gruppen. Der Unterschied wird jedoch von Mn zu Co kleiner und beträgt in 3 nur noch 0.04 Å. Die M-S-Bindungslängen in 1–3 sind etwa 0.03–0.09 Å kürzer als die in vierfach koordinierten Komplexen. Dies stimmt mit der niedrigeren Koordinationszahl der Metallatome in 1–3 überein. Der Abstand M···M nimmt von Mn zu Co stetig ab und beträgt bei 3 nur noch 2.818 Å.

Die Verbindungen 1–3 sind die ersten gut charakterisierten, neutralen, homoleptischen Thiolate von Mn, Fe und Co und auch die ersten dreifach koordinierten Thiolato-Metallkomplexe von Metallen mit nicht vollbesetzter Schale, deren Struktur aufgeklärt werden konnte^[14]. Die kleine Koordinationszahl der Metallatome und der geringe Aggregationsgrad der [M(SAr)₂]_n-Einheiten sind auf die sterische Überfüllung durch die sperrigen Arylgruppen zurückzuführen. Daß der 2,4,6-tBu₃C₆H₂S-Ligand Assoziationen verhindern kann, wurde bereits bei vielen Hauptgruppenverbindungen gezeigt^[20, 21], vor kurzem auch bei einem Cadmiumkomplex^[22]. Die dimeren, verbrückten Strukturen von 1–3 gleichen der des Cadmiumkomplexes und denjenigen der Amide [M{N(SiMe₃)₂}₂]₂ (M = Mn^[23, 24], Fe^[26] oder Co^[24]). Im Gegensatz zu den Amiden dissoziieren die Komplexe 1–3 in Lösung offenbar nicht in ihre Monomere. Vermutlich ist die Dissoziation bei den Amidokomplexen erleichtert, da durch den kürzeren M-N-Abstand und den zusätzlichen Substituenten am Stickstoff die sterische Überfüllung größer ist. Vorläufige Ergebnisse magnetischer Messungen an 1–3 zeigen magnetische Momente, die geringfügig über denen der Komplexe [M{N(SiMe₃)₂}₂]₂^[16] liegen, ein Hinweis auf zwei antiferromagnetisch gekoppelte high-spin-Metallzentren. Dies ist mit der kleinen Koordinationszahl und demzufolge der geringen Gesamtligandenfeldstärke der Liganden in Einklang. Alle Komplexe zersetzen sich oberhalb von 140 °C, wobei eine weiße kristalline Substanz, die bei 199–204 °C schmilzt, (vermutlich SAr₂), entsteht^[26]. Wahrscheinlich bildet sich als weiteres Produkt dieser Zersetzung das Metallsulfid.

Arbeitsvorschrift

[Fe{(2,4,6-tBu₃C₆H₂S)₂}₂] 2: 1.11 g (4 mmol) 2,4,6-tBu₃C₆H₂SH [18] wurden in ca. 20 mL Pentan gelöst und über einen Feststofftrichter mit Dosiereinrichtung mit 0.753 g (2 mmol) [Fe{N(SiMe₃)₂}₂]₂ [16] versetzt. Die Lösung wurde dabei schlagartig dunkelrot; es bildete sich ein oranger, mikrokristalliner Niederschlag. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert, wobei man 2 in quantitativer Ausbeute erhielt. Um geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurden die Reaktionen in 80 mL Toluol (Mn, Fe) oder Diethylether (Co) durchgeführt. Die Lösungen wurden bis zur Auflösung des Niederschlags erhitzt und ergaben beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur fast farblose (Mn), dunkelrote (Fe) oder metallisch grüne (Co) Kristalle in mäßiger Ausbeute (40–50%). Die Verbindungen sind in Kohlenwasserstoffen (Hexan, Benzol, Toluol)

sehr schlecht löslich, besser in Donor-Lösungsmitteln. Es ist jedoch noch ungeklärt, ob dies an einer Solvatation der niedrigkoordinierten Metallzentren liegt.

Eingegangen am 6. September 1990 [Z 4170]

- [1] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.
- [2] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121.
- [3] B. Krebs, G. Henkel in H. Roesky (Hrsg.): *Rings, Clusters and Polymers of Main Group Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 439.
- [4] S. Otsuka, M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3011; E. Roland, E. C. Walborsky, J. C. Dervan, R. R. Schrock, *ibid.* 107 (1985) 5795.
- [5] P. J. Blower, J. R. Dilworth, J. P. Hutchinson, J. Zubietta, *Transition Met. Chem. Weinheim Ger.* 7 (1982) 353; M. H. Chisholm, J. F. Corning, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5924.
- [6] W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Altaba, J. L. Briano, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 39.
- [7] M. Krieger, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1121.
- [8] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 101 (1989) 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 61.
- [9] P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel, B. C. Cross, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5251; H. Miyamae, T. Yamamura, *Acta Crystallogr. Sect. C* 44 (1988) 606; T. Yamamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 1975; B. K. Koo, E. Block, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *Polyhedron* 7 (1988) 1397.
- [10] R. O. Gould, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. A* 1970, 875.
- [11] I. G. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1201.
- [12] R. G. Mayer, F. S. Humieck, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 807; N. Kun-chur, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 1623.
- [13] J. D. Higgins, W. J. Suggins, *Inorg. Chim. Acta* 145 (1988) 247.
- [14] Dreifach koordinierte, anionische Thiolatokomplexe der Zn-Gruppe und von Cu⁺ sind bekannt; in allen Komplexen haben die Metallatome d¹⁰. Konfiguration: E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 11 (1989) 8762; D. Coucovani, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2993. Ein zweifach koordiniertes Thiolatocuprat ist beschrieben: S. A. Koch, R. Fikar, M. Millar, T. O'Sullivan, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 122.
- [15] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* 94 (1963) 1007.
- [16] R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1782.
- [17] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* 95 (1964) 1097.
- [18] W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2956.
- [19] Kristalldaten bei 130 K mit Mo_{Kα} ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$): 1, $a = 9.844(3)$, $b = 19.422(5)$, $c = 17.905(8) \text{ \AA}$, $\beta = 91.32(3)^\circ$, monoklin, P_{2_1}/n , $Z = 2$, 2663 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma I$), $R = 0.077$; 2, $a = 9.816(5)$, $b = 19.447(6)$, $c = 17.901(15) \text{ \AA}$, $\beta = 91.22(6)^\circ$, monoklin, P_{2_1}/n , $Z = 2$, 3136 unabhängige, beobachtete Reflexe, $R = 0.063$; 3, $a = 10.264(4)$, $b = 19.400(3)$, $c = 17.498(7) \text{ \AA}$, $\beta = 91.25(3)^\circ$, monoklin, P_{2_1}/n , $Z = 2$, 3593 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma I$), $R = 0.077$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55059, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. Weinberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1492.
- [21] G. A. Sigel, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2819.
- [22] M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* 102 (1990) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 638.
- [23] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, R. Moseler, *Transition Met. Chem. Weinheim Ger.* 3 (1978) 253.
- [24] B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4584.
- [25] P. P. Power, *Comments Inorg. Chem.* 8 (1989) 177.
- [26] Diese Zersetzung tritt auch beim Cd-Komplex ein unter Bildung von CdS und SAr₂ [22] sowie bei Zn(SAr)₂ · Et₂O zu SAr₂ und ZnS. P. P. Power, S. C. Shoner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1403.

Die Struktur von IF₆[⊖] **

Von Ali Reza Mahjoub und Konrad Seppelt *

Das BrF₆[⊖]-Ion hat in Lösung^[1] und im Kristall^[2] eine oktaedrische Struktur. Dieser Befund widerspricht dem

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A. R. Mahjoub
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.