

Sehr einfache Herstellung von $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]^{2\ominus}$, eines Cuban-Clusters mit nicht gestauchtem $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}^{2\oplus}$ -Kern**

Achim Müller*, Norbert Schladerbeck und Hartmut Bögge

Abstract: $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]$ which contains according to the X-ray structure analysis a non-compressed $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}^{2\oplus}$ core can be obtained in a simple procedure in high yield by bubbling H_2S through a solution of FeBr_3 in dimethyl formamide/methanol in the presence of $(\text{PPh}_4)\text{Br}$.

Arbeitsvorschriften zur Herstellung von anionischen Clustern mit $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}$ -Zentren, die zu den bemerkenswertesten

Spezies der anorganischen Chemie gehören^[1], sind zum Teil relativ aufwendig^[2-4] (dies gilt vor allem für Halogenokomplexe^[3, 4]). Wir haben jetzt durch sehr einfache Umsetzungen Cluster mit $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}$ - und $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}$ -Zentren erhalten (vgl. auch^[5]).

*Korrespondenz: Prof. Dr. A. Müller, N. Schladerbeck, Dr. H. Bögge
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

**Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung (Nordrhein-Westfalen) unterstützt.

So entsteht schwarzes $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]$ beispielsweise beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von FeBr_3 in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Methanol in Gegenwart von $(\text{PPh}_4)\text{Br}$ mit sehr hoher

Ausbeute. Diese Verbindung wurde bisher durch Umsetzung von $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{StBu})_4]^{2\ominus}$ mit Benzoylbromid hergestellt^[3]. Ihre Struktur, die interessante Details aufweist, war unbekannt. Ähnlich einfach bildet sich $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$ durch Reaktion von FeCl_3 (in DMF/Methanol) mit H_2S (zur bisher benutzten Herstellungsmethode vgl.^[4b]).

Das Salz $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]$ wurde durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Die monokline Elementarzelle enthält vier Anionen $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]^{2\ominus}$ (vgl. Fig. 1), die im Kristallgitter C_2 -Lagen besetzen.

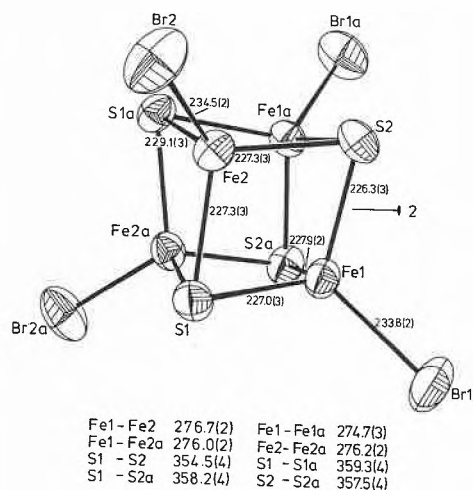
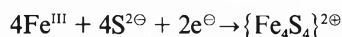


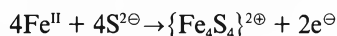
Fig. 1. Struktur des Anions $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]^{2\ominus}$ im Kristall von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]$ mit Bindungslängen [pm]. Ausgewählte Bindungswinkel $[\circ]$: S-Fe-S 102.5(1)–103.9(1), Br-Fe-S 112.2(1)–117.2(1), Fe-S-Fe 74.4(1)–75.2(1). Abstände Fe-S (Mittelwert senkrecht zur S_4 -Achse) = 227.0, Fe-S (Mittelwert parallel zur S_4 -Achse) = 228.5 pm. Kristalldaten: $\text{C}2/c$, $a = 1585.8(6)$, $b = 1440.6(4)$, $c = 2419.7(9)$ pm, $\beta = 112.74(3)^\circ$, $V = 5098.1 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $R = 0.068$ für 3247 symmetrieunabhängige Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51162, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Abstände Fe-Fe und Fe-S in $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]^{2\ominus}$ haben ähnliche Werte wie in anderen Clustern des Typs $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{L}_4]^{2\ominus}$. Der Bromokomplex zeigt eine geringe Verzerrung (Symmetrie $\text{T}_d \rightarrow \text{D}_{2d}$, vgl.^[6,7]). Während jedoch alle anderen Cluster mit einer $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}^{2\ominus}$ -Einheit in Richtung der S_4 -Achse gestaucht sind, ist $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]^{2\ominus}$ in Richtung der idealisierten S_4 -Achse (senkrecht zur kristallographischen C_2 -Achse) geringfügig gedehnt. Der Effekt wurde in dieser Form bisher nur an einem «reduzierten» $4\text{Fe}-4\text{S}$ -Clusteranion beobachtet^[7].

Die einfache Reaktion, die zu $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]^{2\ominus}$ führt, entspricht dem Typ



Der Zweielektronendonator ist in diesem Fall $\text{S}^{2\ominus}$. Zur entsprechenden Reaktion von Fe^{II} in Gegenwart eines Elektronenacceptors



die möglicherweise für die Bildung von Ur-Ferredoxinen auf der präkambrischen Ur-Erde von Bedeutung war, vgl.^[5] mit allgemeiner Formulierung.

Arbeitsvorschrift: 0.9 g (3 mmol) FeBr_3 (wasserfrei) und 1.2 g (3 mmol) $(\text{PPh}_4)\text{Br}$ werden in einer Mischung aus DMF (30 mL) und Methanol (10 mL) gelöst. In die braunrote Lösung^[8] leitet man unter Rühren 10 min H_2S ein (Strömungsgeschwindigkeit ca. 6 L/h), wobei die Farbe nach gelb umschlägt, und gibt nach Filtration 20 mL Diethylether hinzu. Unter Argon wird diese Lösung 8–10 Tage bei 20–25 °C aufbewahrt (sie wird im Laufe der Zeit wieder braun). Nach weiterer Zugabe von 15 mL Ether werden die während 1–2 Tagen ausgefallenen schwarzen Kristalle abfiltriert, mit Methanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus

der Mutterlauge fällt nach weiteren 2–3 Tagen die nächste Kristallfraktion aus. Erneute Zugabe von ca. 30 mL Ether und Kristallisation erhöht die Ausbeute weiterhin. Ausbeute: 0.8 g (80%). – Es werden über Molekularsieb getrocknete Lösungsmittel (p.a. Qualität) verwendet.

Received: November 20, 1984 [FC 4]

- [1] R.H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455.
- [2] G. Christou, C.D. Garner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979) 1093.
- [3] G.B. Wong, M.A. Bobrick, R.H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 578.
- [4] a) D. Coucouvanis, M.G. Kanatzidis, E.D. Simhon, N.C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1874; b) Y. Do, E.D. Simhon, R.H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3809.
- [5] A. Müller, N. Schladerbeck, *Chimia* 39 (1985) 23.
- [6] Vgl. M.G. Kanatzidis, N.C. Baenziger, D. Coucouvanis, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4500.
- [7] Vgl. K.S. Hagen, A.D. Watson, R.H. Holm, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2984.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur: Wird zur braunroten Lösung 1 mL Triethylamin gegeben, so erhält man nach dem Einleiten von H_2S (Bildung eines schwarzen Niederschlags) aus dem dunkelbraunen Filtrat nach Zugabe von 35 mL Ether bereits nach 1–2 Tagen unter Argon 0.8 g reines Produkt.