

Schwefelatome als Liganden in Metall-Komplexen

Von Heinrich Vahrenkamp^[*]

Herrn Professor Helmut Behrens zum 60. Geburtstag gewidmet

Die aus der Hauptgruppen-Molekülchemie geläufigen Bindungsarten des Schwefels als Sulfan oder Sulfid sind in der Metallkomplex-Chemie fast unbekannt. Vielmehr fungieren hier Schwefelatome als Zweielektronen-Donor durch Verbrückung von zwei Metallatomen, als Vierelektronen-Donor durch Verbrückung von drei oder vier Metallatomen und als Sechselektronen-Donor durch Einbau zwischen vier Metallatomen. Durch chemische oder elektrochemische Variation der Elektronenzahl in den Komplexen läßt sich dabei die Metall-Metall-Bindung in weitem Bereich beeinflussen. Die Bereitschaft von Metall-Schwefel-Mehrkernkomplexen zu Redox-Reaktionen wird auch von der Natur in den aktiven Zentren einiger Redox-Proteine genutzt.

1. Einleitung

Übergangsmetalle und Schwefel „mögen“ sich. Dies erfährt jeder angehende Chemiker, wenn er gewollt oder ungewollt der Fällung der Metallsulfide begegnet. Das ist aber auch der Grund dafür, daß Kombinationen der d-Elemente mit substituentenfreiem Schwefel bis vor kurzem fast nur in Form eben dieser Metallsulfide bekannt waren. Eine qualitative Bindungsbeschreibung macht die hohe Bildungstendenz der sulfidischen Festkörper verständlich. Sie kommt am einfachsten in der Pearsonschen Säure-Base-Skala^[1] zum Ausdruck, auf der die dⁿ-Übergangsmetall-Ionen und die Sulfid-Ionen zu den „weichen“ Gruppen gehören. Sie wird detaillierter erklärt durch Kovalenzanteile und Rückbindungseffekte in der Metall-Schwefel-Bindung und durch die Möglichkeit zu Metall-Metall-Wechselwirkungen in den Sulfid-Strukturen^[2].

Lösliche Metallkomplexe mit substituentenfreiem Schwefel als Liganden sind hingegen vergleichsweise selten, da auch ihnen die Tendenz zur Umwandlung in binäre Sulfide innewohnt. Erst die moderne Übergangsmetallchemie mit ihren Möglichkeiten zur Stabilisierung ungewöhnlicher Bindungssysteme brachte eine ausreichende Zahl solcher Komplexe hervor, um

einen Übersichtsbericht zu rechtfertigen. Das Interesse an diesen Verbindungen ist aktuell, und ihre Erforschung wird unter drei Aspekten stimuliert. Das sind 1. die Beobachtung, daß die Bildung und katalytische Aktivität von Metallcarbonylen durch Schwefel-Verunreinigungen zum Teil positiv beeinflusst werden^[3]; 2. die Entwicklung der vielfältigen Strukturchemie bei den mehrkernigen Metall-Schwefel-Komplexen^[4]; und 3. die Entdeckung, daß einige Redox-Proteine im aktiven Zentrum Übergangsmetall-Ionen und „labilen“ Schwefel enthalten, der mit Säure als H₂S freigesetzt wird^[5].

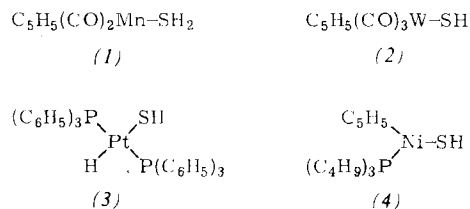
In diesem Beitrag soll versucht werden, die bekannten Metall-Schwefel-Komplexe nach strukturellen Gesichtspunkten zu ordnen, ihre Synthese und Reaktivität zu erörtern sowie die jüngsten Aspekte ihrer biochemischen Bedeutung hervorzuheben. Nicht eingegangen wird dabei auf die Thiometallate der d⁰-Übergangsmetalle^[6] und den Einbau von Metallen in Schwefelringe^[7], die beide kürzlich zusammenfassend beschrieben worden sind.

2. Strukturchemie der Komplexe

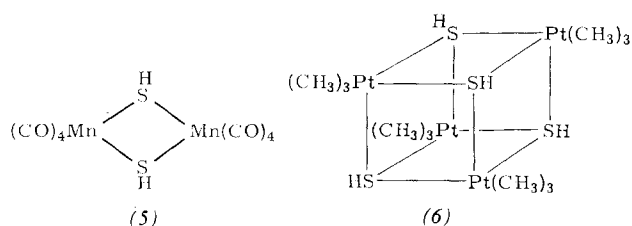
In der Übergangsmetallchemie gibt es keine Analogie zwischen Sauerstoff und Schwefel. Das zeigt sich in den unterschiedlichen Strukturen der Oxide und Sulfide. Das zeigt sich auch darin, daß der großen Zahl von Übergangsmetall-Aquaionen

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

verschwindend wenige Komplexe mit H₂S als Ligand gegenüberstehen^[8, 9]. Als einziger bei Raumtemperatur einigermaßen stabiler Komplex wurde (1) beschrieben^[10]. Ähnlich wenige Komplexe gibt es mit der SH-Gruppe. Als terminale Hydrogensulfid-Komplexe sind nur (2)^[11], (3)^[12] und (4)^[13] bekannt.



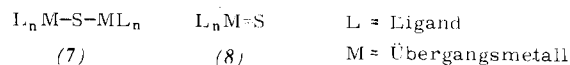
Selbst Verbindungen mit verbrückender SH-Gruppe, in denen durch Koordination seiner freien Elektronenpaare die Reaktivität des Schwefels gesenkt ist, sind kaum bekannt. In [(CO)₄Mn—SH]₂ (5)^[14] ist ein freies Elektronenpaar jedes Schwefelatoms blockiert, in [(CH₃)₃Pt—SH]₄ (6)^[15] alle bei-



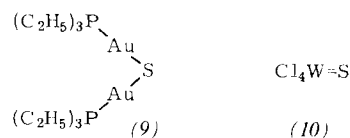
Doch auch in diesen Komplexen ist die Möglichkeit zum Zerfall unter Bildung des Metallsulfids noch vorhanden. Sie wird erst verhindert, wenn der schwefelhaltige Ligand als organische Schwefelverbindung vorliegt. Dementsprechend gibt es sehr viele Organoschwefel-Komplexe der Übergangsmetalle^[16, 17].

2.1. Metall-Sulfane und molekulare Metall-Sulfide

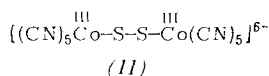
Ähnlich wie bei den SH-Komplexen sind die Verhältnisse bei den einfachsten Schwefelkomplexen: Einzelne Metall-Schwefel-Bindungen reichen zur Stabilisierung gegen Zerfall nicht aus. Deshalb kennt man in der Übergangsmetallchemie kaum solche Verbindungen, die in der Hauptgruppenchemie des Schwefels die normalen sind, die Sulfane des Typs (7) und die Sulfide des Typs (8).



Man begegnet ihnen praktisch nur bei d¹⁰- und d⁰-Metallen^[6], zwei abgesicherte Beispiele sind (9)^[18] und (10)^[19].



Der einzige bekannte dieser einfachen Komplexe, der nicht eine volle bzw. leere d-Schale aufweist, ist (11)^[20].

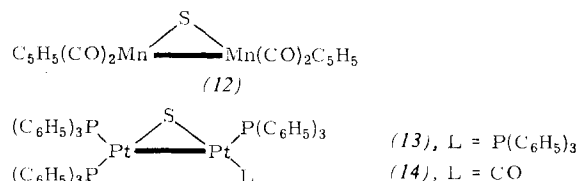


Der Komplex (10) und die zahlreichen Thiometallate der d⁰-Spezies haben insofern eine Sonderstellung, als diese Spezies (z. B. V^V, Mo^{VI}, Re^{VII}) infolge Fehlens von d-Elektronen sich nicht wie typische Übergangsmetalle, sondern in mancher Hinsicht wie Hauptgruppenelemente verhalten^[6]. Auch zählen die Metalle in ihren hohen Oxidationsstufen nicht zu den weichen Säuren.

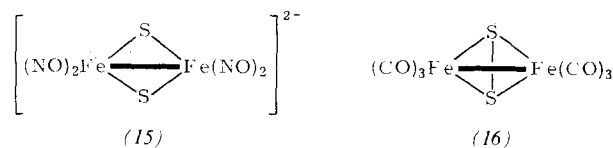
In den Metall-Sulfanen (7) und den Metall-Sulfiden (8) wirkt der Schwefel gegenüber den Metallatomen als Ein- bzw. Zweielektronen-Donor. Seine freien Elektronenpaare sind unbenutzt und reaktiv. Dies ist wahrscheinlicher Grund für die Instabilität weiterer Komplexe solchen Typs. Isolierbare Komplexe werden erreicht durch Umgebung der Metallatome mit π-Acceptorliganden und durch Erhöhung der Koordinationszahl des Schwefels sowie der Metalle. Ersteres bedeutet eine Hinwendung zu den stabilisierenden Prinzipien der Organometallchemie. Letzteres bedeutet Mehrkern-Komplexbildung, d. h. das Auftreten von Clustern und somit eine Annäherung an den stabilen Zustand der festen Metallsulfide.

2.2. Brücken-Schwefelatome als Zweielektronen-Donoren

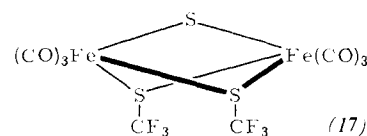
Die einfachste Verwirklichung der genannten Konzepte sind Zweikernkomplexe, in denen eine Metall-Metall-Bindung von einem Brücken-Schwefelatom überspannt wird, also ein M₂S-Dreieck vorliegt. Dieses Dreieck ist zugleich der einfachste Ausschnitt aus dem Gitter eines Metallsulfids, z. B. des NiAs-Gitters. Es kommt vor in dem Mangan-Komplex (12)^[21] und in den beiden Platin-Komplexen (13)^[22] und (14)^[23, 24]:



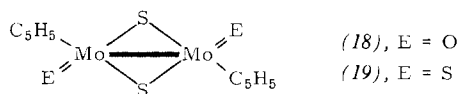
Häufiger ist das Bindungssystem M₂S₂, in dem zwei Metallatome von zwei Schwefelatomen überbrückt werden. Hierzu gehört der am längsten bekannte Metall-Schwefel-Komplex, das rote Roussainsche Salz K₂[Fe₂S₂(NO)₄]^[25]. Die Struktur (15) seines Anions wurde schon 1942 von Seel^[26] angenommen und später durch die Strukturbestimmung des roten Roussainschen Äthylesters bestätigt^[27]. Sie ist verwandt mit der Struktur (16)^[28] des Komplexes Fe₂S₂(CO)₆^[29, 30], die zusätzlich eine S—S-Bindung aufweist.



Die Stabilität der M₂S₂-Baueinheit erlaubt auch das zusätzliche Auftreten der sonst bei dⁿ-Metallen nicht üblichen Bindungstypen Metall-Sulfan (7) und Metall-Sulfid (8). So hat der Komplex (17)^[31] eine gewisse Verwandtschaft mit (15) und (16).



Und bei den Mo_2S_2 -Verbindungen können terminal sowohl $\text{Mo}=\text{O}$ -^[32] als auch $\text{Mo}=\text{S}$ -Bindungen^[11] auftreten, was die fast identischen Strukturen (18)^[33] und (19)^[34] verdeutlichen.



Die angeführten Beispiele für M_2S_2 -Komplexe sind keine Einzelfälle, denn inzwischen hat die Entdeckung, daß manche Redox-Proteine Eisen, Molybdän und „labilen“ Schwefel enthalten (vgl. Abschnitt 4), zur Herstellung und kristallographischen Charakterisierung ganzer Serien von Komplexen geführt, die die Baugruppen Fe_2S_2 ^[35–37] und Mo_2S_2 ^[38–44] zusammen mit natürlich vorkommenden Liganden enthalten.

Die Annahme, daß das Brücken-Schwefelatom im M_2S -Dreieck als Zweielektronen-Donor fungiert und damit zwei $\text{M}-\text{S}$ -Einfachbindungen vorliegen, läßt sich experimentell erhärten. Am deutlichsten geschieht das durch die $\text{M}-\text{S}$ -Bindungslängen: So sind in den Molybdän-Komplexen (18) und (19) die Brücken-Mo-S-Bindungen durchschnittlich 2.32 Å lang, während die terminale $\text{Mo}=\text{S}$ -Doppelbindung in (19) 2.14 Å mißt^[34]. Wäre das Brücken-Schwefelatom ein Vierelektronen-Donor, dann müßten auch die Brücken-Mo-S-Bindungen als Doppelbindungen formuliert werden, was dem Meßergebnis widerspricht^[*].

In Übereinstimmung damit ist, daß bei den Komplexen der ersten Übergangsreihe wie (12), (15), (16) und (17) für die Metallatome immer 18 Außenelektronen erreicht werden, also die hier typische Edelgasregel befolgt bleibt, wenn man den Brückenschwefel als Zweielektronen-Donor zählt. Für Molybdän und Platin ist hingegen auch in Komplexen mit π -Acceptorliganden eine Außenelektronenzahl von 16 geläufig, wie sie ebenfalls in den Komplexen (13), (14), (18) und (19) vorliegt.

Eine Zuordnung der hier beschriebenen Brücken-Schwefel-Komplexe zu den Sulfan-Derivaten (7) ist nicht zulässig. Ihr widerspricht, daß die Schwefel-Brücke fast ausnahmslos zusammen mit der Metall-Metall-Bindung vorkommt, und daß die Winkel am Brückenschwefelatom (um 75°) nicht mit den Winkeln am Sulfan-Schwefel (um 105°) zu vergleichen sind. Damit ist die Metall-Schwefel-Bindung nicht unabhängig von der Metall-Metall-Bindung zu beschreiben (vgl. Abschnitt 2.5). Diese Dreizentren-Situation ist ähnlich der bei brückenbildenden CO-Gruppen^[45], die ebenfalls nur mit Metall-Metall-Bindungen auftreten und nach Struktur und Bindung keinen Keton-Charakter zeigen.

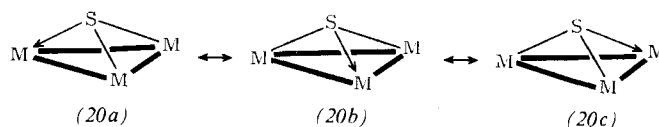
[*] Bei der hier verwendeten Art der Elektronenzählung werden alle an dem kovalenten Bindungssystem dieser Komplexe beteiligten Bindungspartner als Neutralteilchen angesehen. So ergibt sich z. B. für ein Mo_2S -Dreieck die ladungsneutrale Elektronenverteilung (a), in der Schwefel an das Bindungssystem zwei Elektronen abgegeben hat. Vollkommen äquivalent ist eine Beschreibung, die den Bindungspartnern Ladungen zuordnet (M^{n+} , S^{2-} , C_5H_5^-). Sie führt für ein Mo_2S -Dreieck zur Formulierung (b). In beiden Fällen ist die Elektronenbilanz, insbesondere auch in bezug auf die 18-Elektronen-Regel der Metalle, identisch.



2.3. Schwefelatome als Dreifachbrücken und Vierelektronen-Donoren

Dies ist die eigentliche Bindungssituation für stabile Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe. Als Vierelektronen-Donor benutzt der Schwefel eines seiner freien Elektronenpaare und bildet drei kovalente Bindungen aus. Damit ist die Reaktivität des Schwefels verringert und zugleich mit der M_3S -Baugruppe eine weitere Annäherung an die Strukturen der sulfidischen Festkörper erreicht. Auch die geometrischen Bedingungen sind bei einer M_3S -Atomordnung günstig, denn die drei Metallatome können miteinander in Wechselwirkung treten, und für den Schwefel ergeben sie zusammen mit dem verbleibenden freien Elektronenpaar eine annähernd tetraedrische Koordination. Dieses Bindungssystem ist so günstig, daß es enorme Variationen der Art und Elektronenkonfiguration der Metalle zuläßt.

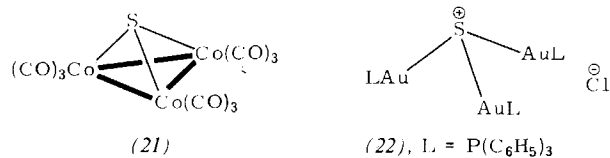
Sind die drei Metallatome gleich, dann ist das M_3S -Bindungssystem normalerweise symmetrisch. Es unterscheidet also nicht verschiedene Bindungen des Schwefels, wie sie die einzelnen mesomeren Grenzformeln der Valenzbindungsschreibweise (20) nahelegen. Qualitativ und quantitativ befriedigend ist die Aussage, daß das Schwefelatom vier Elektronen für drei kovalente Bindungen zur Verfügung stellt, ohne die genaue Verteilung dieser Elektronen festzulegen.



Mit der Zählung des Schwefels als Vierelektronen-Donor wird bei den meisten dieser Komplexe für alle Metalle die 18-Elektronen-Regel, die Edelgasregel der Übergangsmetallchemie, erfüllt. Die Begünstigung der M_3S - und auch der beiderseitig verbrückten M_3S_2 -Baugruppe ist aber so groß, daß auch einige Fälle mit stark von der 18-Elektronen-Regel abweichender Elektronenkonfiguration gefunden wurden.

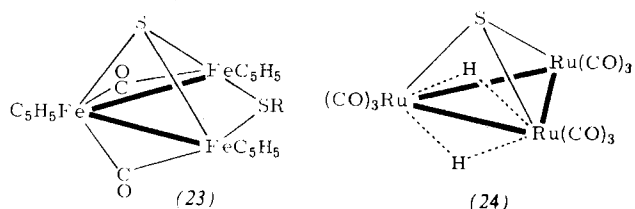
2.3.1. Komplexe mit der M_3S -Baugruppe

Die M_3S -Baugruppe kann sowohl mit als auch vollständig ohne Metall-Metall-Bindung auftreten. Dies geht aus den beiden symmetrischen Beispielen (21)^[46] und (22)^[18] hervor.



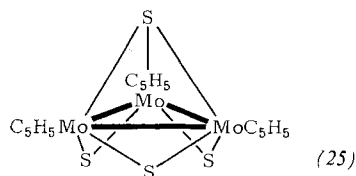
Die Bildungstendenz des Co_3S -Clusters ist so groß, daß er sich auf mehrere Weisen darstellen läßt^[47–50] und in ganz verschiedenen Strukturen vorkommt^[46, 51–53].

Etwas komplizierter sind die Bindungsverhältnisse in den mercaptoverbrückten Eisenkomplexen (23)^[54], von denen eine



Kristallstruktur^[55] vorliegt, und im Rutheniumhydrid (24)^[56, 57].

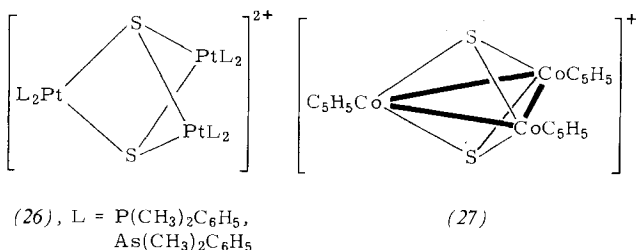
Eine Kombination von dreifach und zweifach verbrückenden Schwefelatomen enthält schließlich der Mo_3S_4 -Komplex (25), der als Kation und als Neutralkomplex vorkommt^[11, 58].



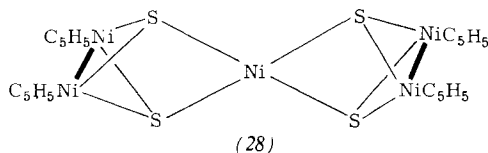
In dieser Verbindung befinden sich die vier Schwefelatome an den Ecken eines Tetraeders und lassen Raum für ein viertes Metallatom, das zusammen mit den drei Molybdänatomen ein dazu inverses Tetraeder aufspannen würde. Zusammen würde sich ein M_4S_4 -Cuban ergeben (vgl. Abb. 2), das im Mo_3S_4 -Cluster (25) zu sieben Achteln vollendet ist.

2.3.2. Komplexe mit der M_3S_2 -Baugruppe

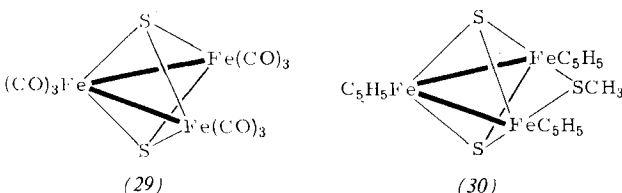
Auch bei den M_3S_2 -Komplexen gibt es Beispiele für verschiedene Grade der Metall-Metall-Bindung. Die Extreme sind die Kationen (26) ohne Metall-Metall-Bindungen^[22] und (27) mit starker Metall-Metall-Wechselwirkung^[59].



Die Bildungstendenz der Komplexe ist hoch, und das durch (27) repräsentierte $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}_3\text{S}_2$ -System kommt in mehreren Varianten vor^[59-62]. Eine davon ist der fünfkernige Nickel-Komplex (28), der ein eckenverknüpftes doppeltes M_3S_2 -Gerüst aufweist^[62].



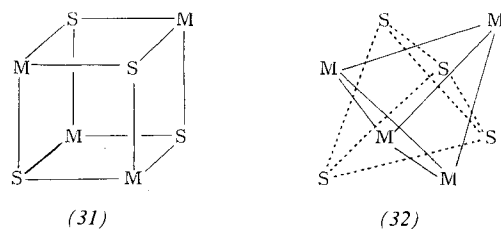
Am längsten bekannt aus dieser Gruppe ist das Enneacarbonyltrisendisulfid (29), ein Vertreter der klassischen Hieber'schen Carbonylchemie, das sich auf vielfältige Weise bilden kann^[29, 63-65] und dessen Struktur^[66] mit zwei Metall-Metall-Bindungen ein isoelektronisches Analogon im Komplex (30)^[67] hat.



Für alle diese Komplexe gilt, daß eine Einheit aus drei Metallatomen, die für sich nicht stabil sein würde, durch die Schwefelatome wie durch zwei Klammern zusammengehalten wird.

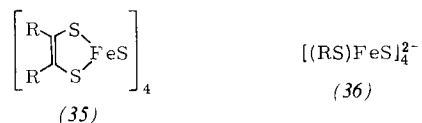
2.3.3. Komplexe mit dem M_4S_4 -Cuban-Gerüst

Die Anordnung von je vier Metall- und Schwefelatomen zu einem Cuban-Cluster ist geometrisch besonders günstig. Denn sie läßt für den Schwefel die optimale M_3S -Bindungssituation zu und gibt den Metallatomen Gelegenheit, ihrem Bestreben zur Bindung an mehrere Schwefelatome nachzukommen. Im M_4S_4 -Cuban ist jedes Schwefelatom an drei Metallatome und jedes Metallatom an drei Schwefelatome gebunden. Zusätzlich ist Metall-Metall-Wechselwirkung möglich. Eine alternative Beschreibung des Cuban-Gerüsts ist die als Doppeltetraeder: je ein Tetraeder aus Metallatomen und aus Schwefelatomen sind in inverser Anordnung ineinandergestellt. Die Formeln (31) (Cuban) und (32) (Doppeltetraeder) mit gleicher Atomanordnung verdeutlichen die beiden Betrachtungsweisen.

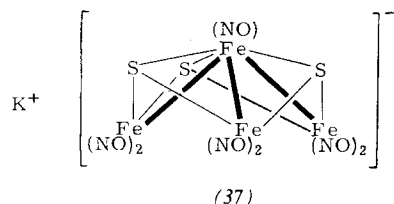


Gibt man den vollen Linien in (31) und (32) die Bedeutung von chemischen Bindungen, dann repräsentiert (31) den Fall mit minimaler und (32) den Fall mit maximaler Metall-Metall-Bindung. Diese Fälle sind in $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CoS}]_4$ ^[68] und $[(\text{NO})\text{FeS}]_4$ ^[69] verwirklicht. Sehr viele Zwischentypen sind möglich (vgl. Abschnitt 2.5).

Die größte Vielfalt bei den Cuban-Clustern zeigen die Cyclopentadienylkomplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MS}]_4$ mit $\text{M} = \text{Cr}$ ^[70], Mo ^[71], Fe ^[72, 73] und Co ^[68, 74]. Das Metall, das sich am häufigsten in die M_4S_4 -Cuban-Geometrie einfügt, ist das Eisen. Man kennt heute Fe_4S_4 -Strukturen mit vier verschiedenen Ligandensystemen. Die Verbindungstypen sind (33)^[72, 73], (34)^[69], (35)^[75, 76] und (36)^[77, 78].



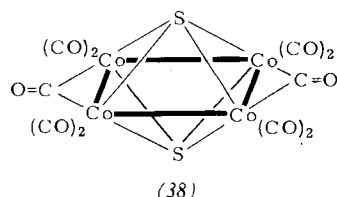
Diese Mannigfaltigkeit findet ihre Bestätigung darin, daß auch in der Natur Eisen in der Fe_4S_4 -Cuban-Geometrie vorkommt (vgl. Abschnitt 4.1).



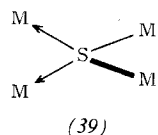
Ein unvollständiges Cuban schließlich, dessen Fe_4S_3 -Struktur an die Mo_3S_4 -Situation in (25) erinnert, ist das schwarze Roussainsche Salz $\text{K}[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]$ (37)^[25, 26, 79].

2.4. Schwefelatome als Brücken zwischen vier Metallatomen

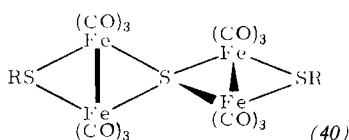
Bisher ist erst ein Fall bekannt für ein Schwefelatom, das als Vierelektronen-Donor über einer Fläche von vier Metallatomen sitzt, nämlich der Komplex $\text{Co}_4\text{S}_2(\text{CO})_{10}$ ^[3, 48, 49] mit der Struktur (38)^[80].



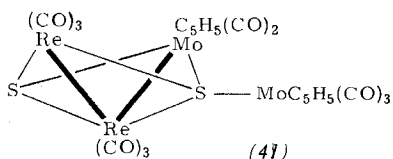
In allen anderen Beispielen mit Schwefel als Vierfachbrücke ist das Schwefelatom in einer „Tetraederlücke“ zwischen vier Metallatomen angeordnet. Es hat kein freies Elektronenpaar mehr, denn für die vier Metall-Schwefel-Bindungen braucht es alle sechs Valenzelektronen. Die Bindungsverhältnisse können durch (39) schematisch wiedergegeben werden, was jedoch analog zu (20) eine grobe Vereinfachung des meist symmetrischen Bindungssystems darstellt.



Dieser Typ von Komplexen liegt vor in der Eisenverbindung (40) mit $\text{R} = \text{CH}_3$ ^[81] bzw. $\text{R} = \text{tert.-C}_4\text{H}_9$ ^[82], deren Struktur mit der von (16)^[28] bzw. von $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{SR}]_2$ ^[83] verwandt ist.



Weitere Komplexe enthalten die SM_4 -Baugruppe als Teil eines komplizierteren Bindungsgerüsts, wobei die Anordnung der Metallatome um das Schwefelatom nur grob der eines Tetraeders entspricht. Beispiele sind der Komplex (41)^[4] mit zwei



verschiedenen Metallen und die beiden Rhenium-Komplexe der Abbildung 1. Diese beiden Komplexe sind strukturell insofern verwandt, als $\text{S}_3\text{Re}_6(\text{CO})_{22}$ (42)^[84] in seinem Re_4S_3 -Kern ein unvollständiges Cuban darstellt, welches in $\text{S}_4\text{Re}_8(\text{CO})_{32}$ (43)^[85], zu dem ein Mn-Analoges existiert^[86], komplett ist.

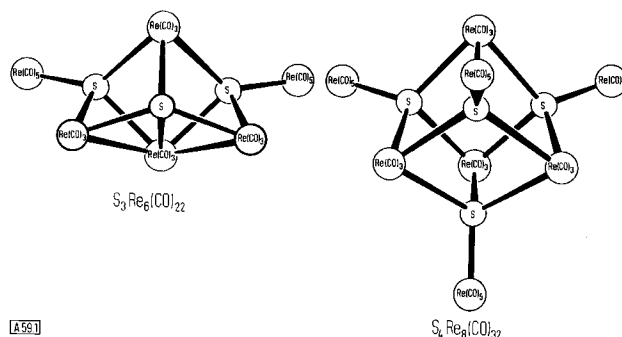


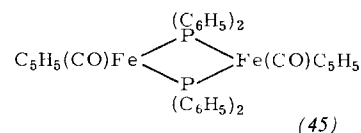
Abb. 1. Schematische Strukturen der Komplexe (42) und (43).

Zwei interessante Komplexe, die mehr in die konventionelle Anorganische Chemie tendieren, sind $\text{SM}_4[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_6$ (44) mit $\text{M} = \text{Co}$ oder Zn ^[87], deren zentraler SM_4 -Kern dem OM_4 -Kern der vom basischen Berylliumacetat abgeleiteten Strukturen entspricht^[88]. In allen SM_4 -Komplexen mit Ausnahme von (38) entspricht die Koordination des Schwefelatoms mit vier Metallatomen der im Zinksulfid, also einem typischen Festkörper. Da im Cuban (36) auch die Metallatome tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben sind, existieren tatsächlich molekulare Schwefel-Komplexe, in denen die Bindungsarten der Festkörperchemie angenähert oder verwirklicht sind. Moleküle, in denen Schwefelatome von sechs Metallatomen wie in den meisten Übergangsmetallsulfiden umgeben sind, gibt es allerdings noch nicht.

2.5. Beeinflussung der Metall-Metall-Bindung

MO-Berechnungen an Übergangsmetall-Mehrkernkomplexen mit basischen Brückenatomen (P, As, S, Se)^[69, 89, 90] anhand des parameterfreien Ansatzes von Fenske und Hall^[91] haben ergeben, daß in diesen Komplexen HOMO und LUMO^[*] vorwiegend Metallatom-Charakter haben und bindende, nichtbindende oder antibindende Metall-Metall-Wechselwirkungen widerspiegeln. Diese Rechnungen liefern die nachträgliche Erklärung dafür, daß in basenverbrückten Mehrkernkomplexen, von denen die schwefelverbrückten Systeme ein Spezialfall sind, so enorm verschiedene Bindungszustände zwischen den Metallatomen auftreten können. Denn aufgrund des MO-Schemas betrifft eine Veränderung der Elektronenzahl im Komplex zunächst die Metall-Metall-Bindung, während die Metall-Brückenatom-Bindung, die das eigentlich stabilisierende Element des Mehrkernkomplexes ist, kaum verändert wird.

Ein deutliches experimentelles Beispiel dafür ist der phosphido-verbrückte Komplex (45)^[89, 92].

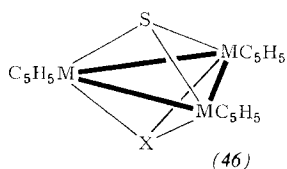


Er ist als Neutralkomplex ohne Fe—Fe-Bindung zu formulieren, denn sein HOMO ist ein σ^* -Orbital bezüglich der Wechselwirkung der beiden Eisenatome. Oxidation zu (45)¹⁺ entfernt aus dem σ^* -Orbital ein Elektron, und Oxidation zu (45)²⁺ macht das σ^* -Orbital zum LUMO – mit dem Ergebnis,

[*] HOMO=highest occupied molecular orbital, LUMO=lowest unoccupied molecular orbital.

daß in $(45)^{1+}$ eine halbe und in $(45)^{2+}$ eine ganze Fe—Fe-Bindung vorliegt. Die Fe—Fe-Atomabstände bestätigen dies: sie betragen in (45) 3.49 Å, in $(45)^{1+}$ 3.12 Å und in $(45)^{2+}$ 2.78 Å.

Die hier beschriebene Chemie der Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe kennt viele Beispiele für diese Variabilität der Metall-Metall-Bindung. So schrumpfen in den Komplexen $(27)^{1+}$ ^[59], $(33)^{1+}$ ^[93], $(33)^{2+}$ ^[94] und $[(C_5H_5)CoS]_4^{1+}$ ^[68] die Metall-Metall-Abstände im Vergleich zu den entsprechenden Neutralkomplexen, da bei der Oxidation metall-metall-antibindende Elektronen entfernt wurden. Eindrucksvoller noch ist der Vergleich von Komplexen, in denen durch chemische Modifikation die Elektronenzahl verändert wurde. Diese Modifikation kann Ersatz von Liganden oder Metallatomen bedeuten, wie es etwa die Serie der Komplexe (46) erkennen läßt^[59, 61].



Hierbei bedeutet Ersatz der Kobalt- durch Nickelatome eine Veränderung der Gesamt-Elektronenzahl um 3, und der Vier-elektronen-Donor Schwefel bringt zwei Elektronen mehr ein als die CO-Gruppe als Zweielektronen-Donor. Die Metall-Metall-Abstände sprechen drastisch auf die Variation der Elektronenzahl an, wobei eine qualitative MO-Betrachtung zeigt, daß es sich hier um antibindende Elektronen handelt^[59, 61]. Tabelle 1 faßt die Zahlenwerte zusammen.

Tabelle 1. Strukturdaten der Komplexe $(C_5H_5M)_3SX$ (46).

Komplex	antibindende Elektronen	durchschnittlicher M—M-Abstand [Å]
$(C_5H_5Co)_3S(CO)$	0	2.45
$(C_5H_5Co)_3S_2^+$	1	2.53
$(C_5H_5Co)_3S_2$	2	2.69
$(C_5H_5Ni)_3S_2$	5	2.80

Der CO-verbrückte Kobaltkomplex erlaubt nach Abzählen der Elektronen drei Metall-Metall-Bindungen, die auch beobachtet werden. Beim Ni_3S_2 -Komplex hingegen werden fünf Elektronen zuviel gezählt; ihr antibindender Charakter offenbart sich in der sehr schwachen Ni-Ni-Wechselwirkung.

Ein weiterer experimenteller Beweis für den Metall-Metall-Bindungs-Charakter der obersten besetzten Orbitale in solchen Komplexen wurde für die Verbindung (21) erbracht. Dieser Komplex enthält ein ungepaartes Elektron. Eine Einkristall-ESR-Studie^[95] ergab, daß sich dieses Elektron in einem antibindenden A_2 -Orbital befindet, das aus Metall-d-Orbitalen gebildet wird. Dies wird bestätigt durch den strukturgleichen Komplex $FeCo_2S(CO)_9$ (47) ^[96], in dem ein Kobaltatom von (21) durch Eisen ersetzt ist und in dem daher das antibindende Elektron fehlt. Der Metall-Metall-Abstand ist dementsprechend in (47) um 0.08 Å kürzer als in (21) ^[97].

Den ästhetisch tiefsten Eindruck bewirkt die Variation der Metall-Metall-Bindung in den Cuban-Komplexen $[(C_5H_5)MS]_4$. Von diesen ist $[(C_5H_5)CoS]_4$ ^[68] ohne Metall-Metall-Bindung zu formulieren, da die Cyclopentadienyl-

Liganden und die Schwefelatome genügend Elektronen zur Verfügung stellen, um jedem Kobaltatom die 18-Elektronen-Konfiguration zu geben. In der Eisenverbindung $[(C_5H_5)FeS]_4$ ^[72, 73] fehlt dagegen jedem Eisenatom ein Elektron. Zum Ausgleich wird eine Metall-Metall-Bindung pro Eisenatom, insgesamt zwei Eisen-Eisen-Bindungen im Cuban, gebildet, womit die Elektronenbilanz in Ordnung ist. Analog sind für $[(C_5H_5)MnS]_4$ zwei Metall-Metall-Bindungen pro Manganatom, insgesamt vier im Cuban, zu erwarten. Dieser Komplex ist noch unbekannt, doch wird seine Elektronenbilanz durch die beiden Komplexe $[(C_5H_5)FeS]_4^{2+}$ ^[94] sowie $(35)^{2-}$ ^[76] angenähert, die die erwartete Struktur haben. In $[(C_5H_5)MoS]_4$ ^[71] schließlich sind pro Molybdänatom drei Metall-Metall-Bindungen nötig, damit alle Atome Edelgaskonfiguration erreichen. Dementsprechend bilden hier die Metallatome einen tetraedrischen Cluster des Typs (32) . Abbildung 2 gibt einen Überblick über die Veränderungen der Struktur dieser Cubane.

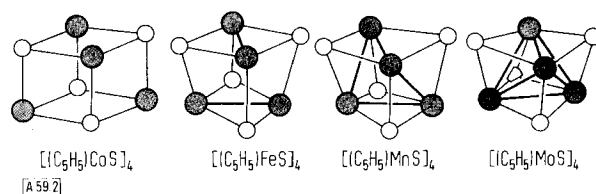


Abb. 2. Strukturen des M_4S_4 -Kerns der Cuban-Komplexe $[(C_5H_5)MS]_4$ mit $M = Co, Fe, Mn$ (hypothetisch) und Mo . Die Cyclopentadienylgruppen sitzen symmetrisch über jedem Metallatom.

3. Synthese und Reaktivität

Die chemischen Eigenschaften der Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe sind bis jetzt weitgehend unerforscht geblieben. Grund dafür mag sein, daß viele der Komplexe das Ergebnis ungewöhnlicher Reaktionen mit ungewöhnlichen Reaktanden und oft niedrigen Ausbeuten sind. Dennoch zeigt sich ihre Bildungstendenz darin, daß Übergangsmetalle aus den verschiedensten Schwefelverbindungen Schwefelatome entziehen können.

Nur in wenigen Fällen^[18, 22, 36, 49, 63, 78, 98, 99] dienten H_2S oder Sulfid-Ionen als Ausgangsmaterial für die Komplexe. Häufiger entstanden sie durch Umsetzung von Carbonylmetall-Derivaten mit Schwefel^[3, 47, 48, 61, 69, 70, 72, 74, 96] oder Schwefelüberträgern wie Episulfide^[11, 32, 64] oder Disulfane^[31, 49, 50, 54, 72]. Als ungewöhnliche Quellen für Schwefelatome seien erwähnt Thiocyanat^[21, 81], Kohlenoxidsulfid^[23] und tert.-Butylschwefeldiimid^[60, 69], wobei besonders die vielfältigen Bildungsweisen der Carbonyl-Sulfid-Komplexe des Eisens^[29, 30, 63–65, 81, 82] und Kobalts^[3, 47–50, 53, 96] auffallen. Die meisten Darstellungen gehen einher mit der Bildung von Metallsulfid. Nur sehr selten läßt sich eine Stöchiometrie, in keinem Fall ein Mechanismus der Reaktionen angeben. Eine Möglichkeit zur gezielten Synthese ist der Einsatz des Schwefels in Form funktioneller Derivate mit absaltbaren Substituenten. Das einfachste Beispiel wäre H_2S , das aber zu reaktiv ist und nicht eindeutig reagiert. Mit Bis(trimethylzinn)sulfid hingegen gelang in einigen Fällen die Übertragung von Schwefelatomen durch sukzessive Spaltung der Zinn-Schwefel-Bindungen mit Carbonylmetall-Halogeniden^[4, 85, 86]. Doch auch hier ließen sich unübersichtliche Reaktionsabläufe nicht immer vermeiden^[58, 84, 86].

Die zum Teil recht hohe thermische Stabilität der Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe ist ein Vorteil, der bisher kaum zu Reaktivitätsuntersuchungen genutzt worden ist. Als einziges wurden Redox-Reaktionen ausführlich studiert^[36, 37, 59, 68, 69, 75–78, 89, 93, 94]. Die Effekte durch Änderung der Elektronenzahl sind in Abschnitt 2.5 beschrieben. Daneben wurden noch Substitutionen von CO-Gruppen durch Phosphane^[100, 101] erwähnt.

In einigen Fällen dienten Schwefelkomplexe selbst als Ausgangsmaterialien für die Synthese verwandter Verbindungen. So entstand der fünfkernige Nickel-Komplex (28) durch Zersetzung des dreikernigen $(C_5H_5)_3Ni_3S_2$ ^[62], und das Cuban $[(C_5H_5)MoS]_4$ (vgl. Abb. 2) wurde durch Einführung einer C_5H_5Mo -Gruppe in das unvollständige Cuban (25) erhalten^[71]. Weitere Reaktionen dieser Art sind sicher möglich. Doch dürfte die Isolierung der vielkernigen Gebilde aus den komplexen Reaktionsgemischen nicht einfach sein.

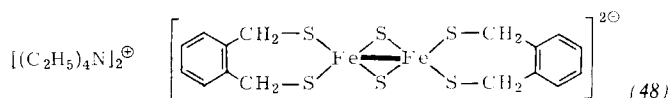
4. Biochemische Aspekte

Die mit dem Ruf nach sozialer Relevanz in der Wissenschaft einhergehende Popularisierung der anorganischen Biochemie hat auch einige Aspekte der Metall-Schwefel-Komplexchemie in den Vordergrund des Interesses gerückt. Das betrifft die Verifizierung der Tatsache, daß in vielen Proteinen die schon lange beobachteten Bestandteile Metall und „labiler“ Schwefel zusammengehören, und die daraus resultierenden Versuche, Struktur und Funktion des anorganischen Teils dieser Proteine zu bestimmen^[5, 102]. Für die am besten untersuchten, Eisen und Molybdän enthaltenden Systeme kann man sagen, daß man sich einem Verständnis ihrer Wirkung zu nähern beginnt. Hier ist die Anfangsphase überwunden, die darin bestand, daß der Anorganiker zu einfache Modellverbindungen vorschlug und der Biologe noch nicht genügend chemische Information über die komplizierten Proteine zur Hand hatte.

4.1. Ferredoxin-Modelle

Aus der umfangreichen Literatur über Eisen-Schwefel-Proteine^[37, 103–105] ragt das Ferredoxin-Problem heraus. Die Ferredoxine, Proteine mit einer geraden Anzahl von Eisen- und „labilen“ Schwefelatomen, werden von vielen Organismen als Elektronenüberträger gebraucht. Angesichts der Betrachtungen in Abschnitt 2.5 liegt es auf der Hand, in einem Eisen-Schwefel-Cluster das Redox-Zentrum dieser Proteine zu vermuten. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, dieses Redox-Zentrum zu finden und in einfachen Verbindungen nachzubilden. Ein Handicap der Modelluntersuchungen war dabei lange Zeit, daß die isolierbaren Fe_2S_2 - und Fe_4S_4 -Komplexe stabilisierende π -Acceptor-Liganden enthalten, die in der Natur nicht vorkommen. Erst in jüngster Zeit konnten Modelle entwickelt werden, die dem Anspruch auf Naturähnlichkeit gerecht werden.

Von den Fe_2S_2 -Ferredoxinen weiß man, daß in ihnen jedes Eisenatom außer an die „labilen“ Sulfid-Schwefelatome noch an zwei Schwefelatome von Cystein-Gliedern der Polypeptid-Kette gebunden ist. Diese Bindungssituation eliminiert als Modellsubstanzen fast alle bekannten Fe_2S_2 -Komplexe^[35, 37, 104]. Allein die Verbindung (48) enthält nur an Schwefel gebundene, tetraedrisch koordinierte Eisenatome^[36].



(48) entspricht in seinen Elektronenspektren, Mößbauer-Spektren und magnetischen Eigenschaften dem Naturstoff. Nur die Redox-Potentiale sind verschieden, denn sie hängen nicht nur von der unmittelbaren Koordinationssphäre des Eisens ab^[37, 104].

Im Gegensatz zum Fe_2S_2 -System sind von den natürlichen Fe_4S_4 -Redox-Proteinen schon Kristallstrukturen bekannt. Sie zeigen in allen drei Fällen das Vorhandensein der cubanartigen $(-\text{Cys}-\text{S}-\text{Fe})_4S_4$ -Baugruppe an^[106, 107]. Abbildung 3 gibt den sehr symmetrischen Bau des Ferredoxins aus *Peptococcus aerogenes* mit zwei Fe_4S_4 -Cuban-Einheiten wieder^[107]. Damit scheiden auch hier die bekannten einfachen Fe_4S_4 -Komplexe^[69, 72, 73, 75] als Modellsubstanzen aus, obwohl sie ausgezeichnete Redoxsysteme sind^[90, 108–110]. Doch die Diskussion der Elektronenstruktur dieser Komplexe^[69, 90] macht die vom natürlichen System abweichenden Bindungsverhältnisse deutlich.

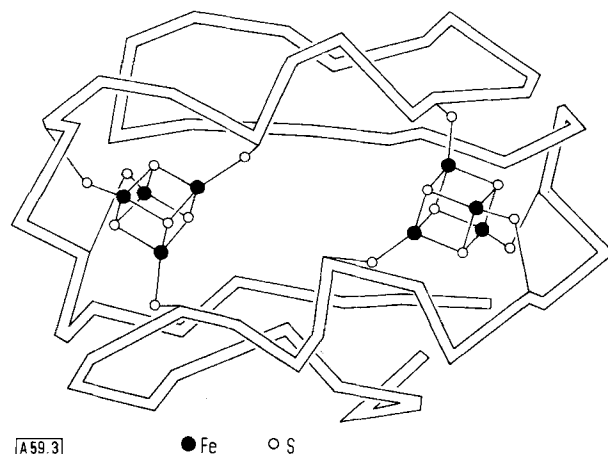


Abb. 3. Polypeptidkette und $[(RS)FeS]_4$ -Einheiten des Ferredoxins aus *Peptococcus aerogenes*.

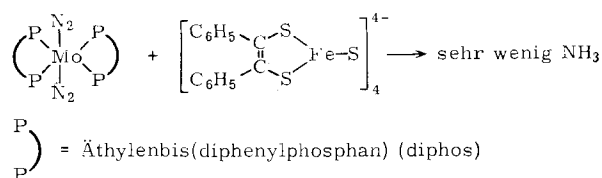
Erst die Synthese und genaue physikalisch-chemische Untersuchung der Modellverbindungen (36), speziell $[(C_6H_5-CH_2S)FeS]_4^{2-}$, stellen eine genügende Annäherung an den natürlichen Zustand dar^[77, 78, 111–113]. Die Komplexe (36) sind in allen Spektren mit den Fe_4S_4 -Ferredoxinen vergleichbar. Insbesondere zeigen sie auch eine Delokalisierung der Elektronen in den verschiedenen Oxidationsstufen. Das heißt z. B., daß in den Molekülen $[(RS)FeS]_4^{2-}$ die formal geforderten je zwei Fe^{II} - und Fe^{III} -Ionen nicht unterscheidbar sind. Es sollte jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß mit der Strukturaufklärung und modellmäßigen Nachbildung dieser Ferredoxine ihre Wirkungsweise, speziell die Art der Elektronenübertragung^[107], noch nicht geklärt ist.

4.2. Modelle von Molybdän-Enzymen

Die Biochemie des Molybdäns hat noch nicht so detaillierte Informationen erbracht wie die des Eisens^[114, 115]. Über das Molybdän weiß man im wesentlichen, daß es in Redox-Enzymen wie Xanthin-Oxidase, Aldehyd-Oxidase, Nitrat-Reduktase und Nitrogenase zusammen mit schwefelhaltigen Liganden und möglicherweise auch „labilem“ Schwefel vorkommt. Die

daraufhin als Modellschubstanzen vorgeschlagenen schwefelverbrückten Molybdän-Komplexe wie (18) und ähnliche^[33, 38-44, 98, 99] müssen aber noch mit Zurückhaltung diskutiert werden.

Durch das technisch eminent wichtige Problem der Stickstoff-Fixierung^[116] kommt dem Enzym Nitrogenase, das unter Normalbedingungen Stickstoff in Ammoniak verwandelt, besonderes Interesse zu. Seine Reinstherstellung und Untersuchung ergab seine Zusammensetzung aus zwei Proteinen^[117, 118]. Eines davon enthält zwei Eisen- und zwei „labile“ Schwefelatome, das andere ein Molybdänatom und etwa 16 Eisen- und „labile“ Schwefelatome. Somit sind schwefelverbrückte Mo₂-Komplexe ausgeschlossen, doch der Eisen- und Schwefelgehalt erinnert an die Ferredoxine. Da die Stickstoffaufnahme des Enzyms in Abwesenheit von Molybdän zum Erliegen kommt, drängt sich der Schluß auf, daß das Molybdän zur Bindung des Stickstoffmoleküls und die Eisen-Schwefel-Einheiten zur Lieferung der Reduktionsäquivalente gebraucht werden. Während diese Hypothese durch die Enzymuntersuchungen noch nicht verifiziert wurde, wurde sie bereits anhand eines Modellversuchs mit einem Molybdän-N₂-Komplex und einem Ferredoxin-Analogen überprüft^[119].



Eine ähnliche Reaktion wurde mit $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})\text{FeS}]^{3-}$ versucht^[120]. Doch waren die Ammoniakausbeuten jeweils sehr gering und konnten auch in einem Falle nicht bestätigt werden^[121].

Insgesamt gesehen, hat die Nitrogenase-Untersuchung noch nicht den Stand der Annäherung von Biologie und Anorganischer Chemie erreicht, der das Ferredoxin-Problem kennzeichnet.

5. Ausblick

Dieser Fortschrittsbericht, der die Literatur bis Mitte 1974 erfaßt, findet die Chemie der Metall-Schwefel-Komplexe in einem Übergangsstadium vor. Während bisher das Schwerkewicht bei der Auffindung neuer Strukturmerkmale lag, wendet sich jetzt das Interesse der präparativen Verwirklichung dieser Strukturen sowie der Untersuchung ihrer praktischen Bedeutung zu. Die bei Mehrkernkomplexen im allgemeinen und bei den Metall-Schwefel-Clustern im besonderen zu beobachtende Bereitschaft der Übergangsmetallverbindungen zu Redox-Reaktionen ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung dürfte dabei wichtig sein. Daher sollte nicht nur die Biochemie, sondern auch die Katalysatorforschung Impulse erhalten. Eine Herausforderung gleichermaßen an den Theoretiker wie an den Präparator sollte schließlich die Frage sein, inwieweit man die stabilisierenden Bindungsverhältnisse der sulfidischen Festkörper in den molekularen Übergangsmetall-Schwefel-Verbindungen festhalten kann.

Die in diesem Aufsatz geschilderten eigenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der National

Science Foundation gefördert. Daran beteiligt waren meine Kollegen und Mitarbeiter Dr. V. A. Uchtman, Dr. P. J. Vergamini und Dipl.-Chem. V. Küllmer. Professor L. F. Dahl von der University of Wisconsin schulde ich Dank für die Anregung zu unseren Arbeiten und für zahlreiche temperamentvoll geführte Diskussionen. Prof. L. F. Dahl, Prof. E. O. Fischer und Dr. W. P. Fehlhammer stellten freundlicherweise unveröffentlichte Ergebnisse zur Verfügung.

Eingegangen am 11. September 1974 [A 59]

- [1] R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- [2] J. Jellinek in G. Nickless: Inorganic Sulphur Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1968.
- [3] L. Marko, G. Bor u. G. Almasy, Chem. Ber. 94, 847 (1961).
- [4] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6326 (1971).
- [5] M. N. Hughes: The Inorganic Chemistry of Biological Processes. Wiley, London 1972.
- [6] E. Diemann u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 10, 79 (1973).
- [7] M. Schmidt, Angew. Chem. 85, 474 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 445 (1973).
- [8] F. Fehér in J. J. Lagowski: The Chemistry of Nonaqueous Solvents, Bd. III. Academic Press, New York 1970.
- [9] J. Jander u. Ch. Lafrenz: Wasserähnliche Lösungsmittel. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [10] W. Strohmeier u. J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 97, 1871 (1964).
- [11] W. Beck, W. Danzer u. G. Thiel, Angew. Chem. 85, 625 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 582 (1973).
- [12] D. Morelli, A. Segre, R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, F. Conti u. F. Bonati, Chem. Commun. 1967, 524.
- [13] M. Sato, F. Sato, N. Takemoto u. K. Iida, J. Organometal. Chem. 34, 205 (1972).
- [14] W. Beck, W. Danzer u. R. Höfer, Angew. Chem. 85, 87 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 77 (1973).
- [15] R. Graves, J. M. Homan u. G. L. Morgan, Inorg. Chem. 9, 1592 (1970).
- [16] S. E. Livingstone, Quart. Rev. Chem. Soc. 19, 386 (1965).
- [17] E. W. Abel u. B. C. Crosse, Organometal. Chem. Rev. 2, 443 (1967).
- [18] C. Kowala u. J. M. Swan, Aust. J. Chem. 19, 547 (1966).
- [19] M. G. B. Drew u. R. Mandyczewsky, J. Chem. Soc. A 1970, 2815.
- [20] H. Siebert u. S. Thym, Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 107 (1973).
- [21] E. O. Fischer u. R. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. R. Schneider, Dissertation, Technische Hochschule München 1968.
- [22] J. Chatt u. D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. A 1970, 1243.
- [23] M. C. Baird u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1967, 865.
- [24] A. C. Skapski u. P. G. H. Troughton, J. Chem. Soc. A 1969, 2772.
- [25] J. Roussain, Ann. Chim. Phys. (3) 52, 285 (1858).
- [26] F. Seel, Z. Anorg. Allg. Chem. 249, 308 (1942).
- [27] J. T. Thomas, J. H. Robertson u. E. G. Cox, Acta Crystallogr. 11, 599 (1958).
- [28] C. H. Wei u. L. F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 1 (1965).
- [29] W. Hieber u. J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 91 (1958).
- [30] W. Hieber u. H. Beutner, Z. Naturforsch. 15b, 324 (1960).
- [31] J. Grobe u. F. Kober, Z. Naturforsch. 24b, 1346 (1969).
- [32] P. M. Treichel u. G. R. Wilkes, Inorg. Chem. 5, 1182 (1966).
- [33] D. L. Stevenson u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3721 (1967).
- [34] A. Liu, B. Fährlich u. W. P. Fehlhammer, unveröffentlicht.
- [35] A. Terzis u. R. Rivest, Inorg. Chem. 12, 2132 (1973); G. T. Kubas, T. G. Spiro u. A. Terzis, J. Amer. Chem. Soc. 95, 273 (1973).
- [36] J. J. Mayerle, R. B. Frankel, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips u. J. F. Weiher, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 70, 2499 (1973).
- [37] S. J. Lippard, Accounts Chem. Res. 6, 282 (1973).
- [38] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg u. W. Heinrich, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5174 (1966).
- [39] L. Ricard, J. Estienne u. R. Weiss, Inorg. Chem. 12, 2182 (1973).
- [40] D. H. Brown u. J. A. D. Jeffreys, J. C. S. Dalton 1973, 732.
- [41] B. Spivack u. Z. Dori, J. C. S. Dalton 1973, 1173.
- [42] B. Spivack u. Z. Dori, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 909.
- [43] B. Spivack, A. P. Gaughan u. Z. Dori, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5265 (1971).
- [44] M. G. B. Drew u. A. Kay, J. Chem. Soc. A 1971, 1851.

- [45] E. W. Abel u. F. G. A. Stone, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 23, 325 (1969).
- [46] C. H. Wei u. L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 6, 1229 (1967).
- [47] L. Marko, G. Bor u. E. Klumpp, *Chem. Ind. London* 1961, 1491.
- [48] L. Marko, G. Bor, E. Klumpp, B. Marko u. G. Almasy, *Chem. Ber.* 96, 955 (1963).
- [49] E. Klumpp, L. Marko u. G. Bor, *Chem. Ber.* 97, 926 (1964).
- [50] E. Klumpp, G. Bor u. L. Marko, *Chem. Ber.* 100, 1451 (1967).
- [51] D. L. Stevenson, V. R. Magnuson u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3727 (1967).
- [52] C. H. Wei u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3977 (1968).
- [53] G. Natile, S. Pignataro, G. Innorta u. G. Bor, *J. Organometal. Chem.* 40, 215 (1972).
- [54] R. J. Haines, J. A. de Beer u. R. Greatrex, *J. Organometal. Chem.* 55, C 30 (1973).
- [55] C. P. Boysen, J. D. Sinclair u. L. F. Dahl, unveröffentlicht; vgl. [90].
- [56] A. J. Deeming, R. Ettore, B. F. G. Johnson u. J. Lewis, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1797.
- [57] E. Sappa, O. Gambino u. G. Cetini, *J. Organometal. Chem.* 35, 375 (1972).
- [58] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6327 (1971).
- [59] P. D. Frisch u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5082 (1972).
- [60] S. Otsuka, A. Nakamura u. T. Yoshida, *Inorg. Chem.* 7, 261 (1968); *Liebigs Ann. Chem.* 719, 54 (1968).
- [61] H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3272 (1968).
- [62] H. Vahrenkamp u. L. F. Dahl, *Angew. Chem.* 81, 152 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 144 (1969).
- [63] W. Hieber u. O. Geisenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 262, 15 (1950).
- [64] R. B. King, *Inorg. Chem.* 2, 326 (1963).
- [65] R. Havlin u. G. R. Knox, *J. Organometal. Chem.* 4, 247 (1965).
- [66] C. H. Wei u. L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 4, 493 (1965).
- [67] J. D. Sinclair u. L. F. Dahl, unveröffentlicht; vgl. [90].
- [68] G. L. Simon u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 2164 (1973).
- [69] R. S. Gall, C. T. W. Chu u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 4019 (1974).
- [70] E. O. Fischer u. K. Ulm, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. K. Ulm, Dissertation, Universität München 1961.
- [71] L. F. Dahl, Vortrag, VI. Int. Conf. Organometal. Chem., Amherst, Mass. (USA), August 1973.
- [72] R. A. Schunn, C. J. Fritchie u. C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* 5, 892 (1966).
- [73] C. H. Wei, G. R. Wilkes, P. M. Treichel u. L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 5, 900 (1966).
- [74] V. A. Uchtman u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3756 (1969).
- [75] A. L. Balch, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6962 (1969).
- [76] I. Bernal, B. R. Davis, M. L. Good u. S. Chandra, *J. Coord. Chem.* 2, 61 (1972). Verbesserte Strukturdaten werden von Dahl et al. [90] erwähnt.
- [77] T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips u. J. F. Weiher, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 69, 2437 (1972).
- [78] B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm u. J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 3523 (1973).
- [79] G. Johansson u. W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* 11, 594 (1958).
- [80] C. H. Wei u. L. F. Dahl, unveröffentlicht.
- [81] J. M. Coleman, A. Wojcicki, P. J. Pollick u. L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 6, 1236 (1967).
- [82] J. A. de Beer u. R. J. Haines, *J. Organometal. Chem.* 24, 757 (1970).
- [83] L. F. Dahl u. C. H. Wei, *Inorg. Chem.* 2, 328 (1963).
- [84] P. J. Vergamini u. L. F. Dahl, unveröffentlicht.
- [85] V. Küllmer u. H. Vahrenkamp, unveröffentlichte Versuche.
- [86] H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 103, 3580 (1970).
- [87] D. Johnstone, J. E. Fergusson u. W. T. Robinson, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 45, 3721 (1972).
- [88] A. J. Burn u. G. W. Smith, *Chem. Commun.* 1965, 394.
- [89] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske u. L. F. Dahl, *J. Organometal. Chem.* 70, 413 (1974).
- [90] L. F. Dahl, J. D. Sinclair u. B. K. Teo in E. A. Koerner von Gustorf: *The Organic Chemistry of Iron*, im Druck.
- [91] M. B. Hall u. R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* 11, 768 (1972).
- [92] N. G. Connelly, L. F. Dahl u. J. D. Sinclair, zit. bei P. D. Frisch, M. K. Lloyd u. J. A. McCleverty, *J. C. S. Dalton* 1973, 2268.
- [93] Trinh-Toan, W. P. Fehlhammer u. L. F. Dahl, unveröffentlicht.
- [94] Trinh-Toan, B. K. Teo, J. A. Ferguson, T. J. Meyer u. L. F. Dahl, unveröffentlicht.
- [95] C. E. Strouse u. L. F. Dahl, *Discuss. Faraday Soc.* 47, 93 (1969).
- [96] S. A. Khattab, L. Marko, G. Bor u. B. Marko, *J. Organometal. Chem.* 1, 373 (1964).
- [97] L. L. Stevenson, C. H. Wei u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6027 (1971).
- [98] B. Spivack u. Z. Dori, *Chem. Commun.* 1970, 1716.
- [99] A. Kay u. P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2421.
- [100] W. Hieber u. A. Zeidler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 329, 92 (1964).
- [101] K. Burger, L. Korecz u. G. Bor, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 1527 (1969).
- [102] L. E. Bennet, *Progr. Inorg. Chem.* 18, 1 (1973).
- [103] J. C. M. Tisbris u. R. W. Woody, *Coord. Chem. Rev.* 5, 417 (1970).
- [104] R. Mason u. A. Zubietta, *Angew. Chem.* 85, 390 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 390 (1973).
- [105] W. Lovenberg: *Iron-Sulfur Proteins*. Academic Press, New York 1973.
- [106] C. W. Carter, J. Kraut, S. T. Freer, R. A. Alden, L. C. Sieker, E. T. Adman u. L. H. Jensen, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 69, 3526 (1972).
- [107] E. T. Adman, L. C. Sieker u. L. H. Jensen, *J. Biol. Chem.* 248, 3987 (1973).
- [108] W. D. Phillips, M. Poe, C. C. McDonald u. R. B. Bartsch, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 67, 682 (1970).
- [109] J. A. Ferguson u. T. J. Meyer, *Chem. Commun.* 1971, 623.
- [110] R. B. Frankel, W. M. Reiff, I. Bernal u. M. L. Good, *Inorg. Chem.* 13, 493 (1974).
- [111] M. A. Bobrick, L. Que jr. u. R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 285 (1974).
- [112] R. H. Holm, W. D. Phillips, B. A. Averill, J. J. Mayerle u. T. Herskovitz, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 2109 (1974).
- [113] R. H. Holm, B. A. Averill, T. Herskovitz, R. B. Frankel, H. B. Gray, O. Siiman u. F. J. Grunthaner, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 2644 (1974).
- [114] J. T. Spence, *Coord. Chem. Rev.* 4, 475 (1969).
- [115] R. C. Bray u. J. C. Swann, *Struct. Bonding* 11, 107 (1972).
- [116] J. Chatt u. G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* 1, 121 (1972).
- [117] G. Nakos u. L. E. Mortenson, *Biochim. Biophys. Acta* 229, 431 (1971); H. Dalton, J. A. Morris, M. A. Ward u. L. E. Mortenson, *Biochemistry* 10, 2066 (1971).
- [118] G. Nakos u. L. E. Mortenson, *Biochemistry* 10, 455 (1971).
- [119] E. E. van Tamelen, J. A. Gladysz u. J. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 1347 (1973).
- [120] E. E. van Tamelen, J. A. Gladysz u. C. R. Brålet, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 3020 (1974).
- [121] J. Chatt, C. M. Elson u. R. L. Richards, *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 189.