

- [57] M. Levitt, *J. Mol. Biol.* 104 (1976) 59.  
 [58] E. Pfaff, M. Mussgay, H. O. Böhm, G. E. Schulz, H. Schaller, *EMBO J.* 1 (1982) 869.  
 [59] M. Schiffer, A. B. Edmundson, *Biophys. J.* 7 (1967) 121.  
 [60] K. Strohmaier, R. Franze, K. H. Adam, *J. Gen. Virol.* 59 (1982) 295.  
 [61] E. A. Emini, B. A. Jameson, E. Wimmer, *Nature (London)* 304 (1983) 699.  
 [62] G. Walter, K.-H. Scheidtmann, A. Carbone, A. P. Laudano, R. F. Doolittle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77 (1980) 5197.  
 [63] A. Chomyn, P. Mariottini, N. Gonzalez-Cadavid, G. Attardi, D. D. Strong, D. Trovato, M. Riley, R. F. Doolittle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 80 (1983) 5535.  
 [64] J. G. Sutcliffe, T. M. Shinnick, N. Green, F.-T. Liu, H. L. Niman, R. A. Lerner, *Nature (London)* 287 (1980) 801.  
 [65] G. Walter, R. F. Doolittle in J. K. Setlow, A. Hollaender (Hrsg.): *Genetic Engineering: Principles and Methods*, Vol. 5, Plenum Press, New York 1983, S. 61.  
 [66] B. Gutte, R. Moser, S. Klauser, M. Weilenmann in J. Ricard, A. Cornish-Bowden (Hrsg.): *Dynamics of Biochemical Systems*, Plenum Press, New York 1984, S. 259.  
 [67] P. K. Chakravarty, K. B. Mathur, M. M. Dhar, *Experientia* 29 (1973) 786.  
 [68] W. Kullmann, *J. Med. Chem.* 27 (1984) 106.  
 [69] B. Gutte, M. Däumigen, E. Wittschieber, *Nature (London)* 281 (1979) 650.  
 [70] C.-L. Lee, M. Z. Atassi, *Biochem. J.* 159 (1976) 89.  
 [71] J. P. Kitchell, D. F. Dyckes, *Biochim. Biophys. Acta* 701 (1982) 149.  
 [72] R. Huber, D. Kukla, W. Steigemann, J. Deisenhofer, A. Jones in H. Fritz, H. Tschesche, L. J. Greene, E. Truscheit (Hrsg.): *Proteinase Inhibitors*, Springer, Berlin 1974.  
 [73] D. C. Phillips, *Sci. Am.* 215 (1966) 78.  
 [74] D. Kotelchuck, H. A. Scheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 62 (1969) 14.  
 [75] R. Jaenicke, B. Gutte, U. Glatter, W. Strassburger, A. Wollmer, *FEBS Lett.* 114 (1980) 161.  
 [76] P. Y. Chou, G. D. Fasman, *Adv. Enzymol.* 47 (1978) 45.  
 [77] M. Levitt, *Biochemistry* 17 (1978) 4277.  
 [78] C. H. Walker, *Life Sci.* 8 (1969) 1111.  
 [79] H. Sakurai, *Chem. Pharm. Bull.* 28 (1980) 3437.  
 [80] H. Sakurai, S. Shimomura, K. Ishizu, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 101 (1981) 1102.  
 [81] H. Langen, *Diplomarbeit*, Universität Zürich 1984.  
 [82] T. Epprecht, *Diplomarbeit*, Universität Zürich 1985.  
 [83] B. Gutte et al. und E.-L. Winnacker et al., unveröffentlicht.  
 [84] R. Jaenicke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 395.

## Übergangsmetallpolysulfide, Koordinationsverbindungen mit rein anorganischen Chelatliganden

Von Mark Draganjac und Thomas B. Rauchfuss\*

Es ist schon sehr lange bekannt, daß sich manche Übergangsmetallsulfide in wäßrigem Ammoniumpolysulfid lösen. Obwohl anzunehmen war, daß sich dabei Metallpolysulfide bilden, hat man sich diesem Verbindungstyp erst in den letzten Jahren intensiver zugewandt. Dabei konnte eine Fülle neuer Komplexe mit Polysulfido-Chelatliganden  $S_n^{2-}$  ( $n = 2, 3, 4 \dots$ ) isoliert und charakterisiert werden. Die Komplexe interessieren bezüglich ihrer Struktur und Reaktivität, aber auch im Hinblick auf mögliche Anwendungen; mit ihnen können Schwefelringe definierter Größe gezielt hergestellt werden, und es deutet sich an, daß sie auch in der Katalyse Verwendung finden könnten.

### 1. Einführung

Die erste Veröffentlichung zum Thema dieser Übersicht, das Hauptgruppen- und Koordinationschemie gleichermaßen berührt, erschien vor nunmehr über 80 Jahren, als *Hofmann* und *Höchtlen* über  $(NH_4)_2PtS_{15} \cdot 2H_2O$  und verwandte Verbindungen berichteten<sup>[1]</sup>. Erst in den sechziger Jahren aber waren die synthetischen, spektroskopischen und röntgenographischen Methoden soweit entwickelt, daß ein systematisches Studium von Polysulfido-Metallkomplexen möglich wurde. Da sich die Koordinationschemiker auf der Suche nach neuen Liganden zunehmend der Organischen Chemie zuwenden, ist die Entdeckung oder Wiederentdeckung einer neuen Klasse anorganischer Chelatliganden ein seltenes Phänomen.

Dieser Fortschrittsbericht beschreibt Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten molekularer Übergangsmetallverbindungen mit Polysulfido-Liganden. Wichtige Aspekte

dieser Chemie betreffen auch Verbindungen mit Disulfido-Liganden; deren Koordinationschemie wurde jedoch kürzlich beschrieben<sup>[2]</sup> und wird deshalb hier nur insoweit diskutiert, als sie unmittelbar mit der von Polysulfiden in Beziehung steht. Wir beschreiben zuerst Synthese und Struktur von Übergangsmetallpolysulfiden und schildern dann ihr Reaktionsverhalten am Beispiel von Pentasulfidotitan- und -molybdän-Komplexen.

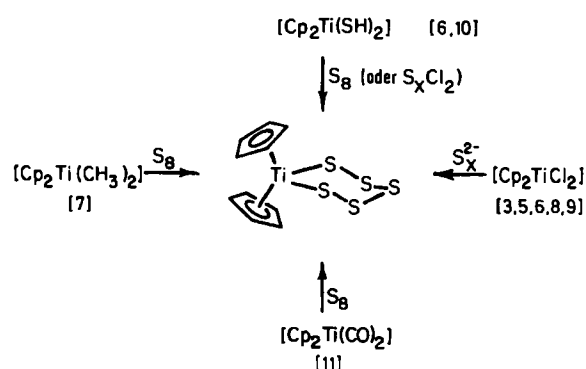
### 2. Synthese und Struktur von Übergangsmetallpolysulfiden

#### 2.1. Die Titan- und Vanadiumtriaten

$[Cp_2TiS_5]$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ), das zuerst von *Samuel*<sup>[3]</sup> und *Schmidt* et al.<sup>[4]</sup> beschrieben wurde, ist einer der am einfachsten herzustellenden Polysulfido-Komplexe und war Gegenstand zahlreicher Studien. Mit einigen Verbesserungen<sup>[5]</sup> ist die Synthese von *Köpf* et al.<sup>[6]</sup>, die von wasserhaltigem Ammoniumpolysulfid und  $[Cp_2TiCl_2]$  ausgeht, nach wie vor für größere Mengen am geeignetsten. Daneben ste-

[\*] Prof. Dr. T. B. Rauchfuss, Dr. M. Draganjac  
 School of Chemical Sciences, University of Illinois  
 Urbana, IL 61801 (USA)

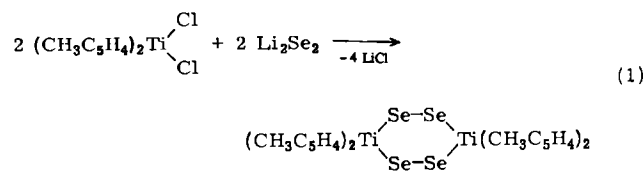
hen andere Synthesewege zur Verfügung<sup>[7-11]</sup>, deren Vielfalt die Stabilität von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  belegt und das beträchtliche Interesse an seiner Chemie widerspiegelt (Schema 1).



Schema 1. Synthesen von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$ .

$[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  ist ein dunkelroter, geruchsloser, kristalliner Feststoff, der luft- und wasserstabil ist. Während er für viele synthetische Zwecke gerade ausreichend löslich ist, sind die alkylsubstituierten Derivate wie die  $\text{MeC}_5\text{H}_4$ - und  $i\text{PrC}_5\text{H}_4$ -Analoge beträchtlich besser löslich; sie sind ebenfalls leicht herzustellen.

Frühere Arbeiten ließen vermuten, daß die Größe des Polysulfido-Liganden im  $\text{Cp}_2\text{TiS}_x$ -System durch das Polysulfid-Reagens eingestellt werden kann<sup>[12]</sup>. Diese Berichte stellten sich später als falsch heraus. Die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_x$  ( $x < 5$ ) führt ebenfalls, allerdings in geringeren Ausbeuten, zum Pentasulfido-Komplex; daneben entstehen vernachlässigbare Anteile an  $\text{S}_2$ - und  $\text{S}_3$ -Derivaten<sup>[8]</sup>. Dieser Befund gilt auch für viele andere Polysulfido-Chelate: Höchst selten können die nur kinetisch stabilen Polysulfido-Chelate mit Hilfe von Schwefel-Transferreagentien selektiv hergestellt werden. Eine mögliche Ausnahme von dieser Regel, zumindest für ein Selen-System, ist die Reaktion von  $\text{Li}_2\text{Se}_2$  mit  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ , die das dimere  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiSe}_2]_2$  in hervorragender Ausbeute liefert, zusammen mit einem nur geringen Anteil an dem bekannten Pentaselenid<sup>[13]</sup> [Gl. (1)].



Im Fall der kinetisch labilen Polysulfido-Komplexe, etwa von Kupfer und Zink, scheint die Größe des  $\text{MS}_x$ -Rings vom Verhältnis des Metalls zum gesamten Schwefel abzuhängen. Sie kann jedenfalls nicht anders kontrolliert werden.

Von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  wurden zwei kristalline Modifikationen durch Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert; die Ergebnisse beider Strukturstudien stimmen im wesentlichen überein<sup>[14, 15]</sup>. Der Bau dieses Prototyps der Polysulfido-Komplexe ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Der  $\text{TiS}_5$ -Ring nimmt Sesselkonformation ein; die S-S-Abstände und die S-S-S-Winkel liegen in dem für andere Polysulfide und  $\text{S}_8$  beobachteten Bereich<sup>[16]</sup>. Sterische Faktoren

aufgrund von  $\text{Cp} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen scheinen zwar signifikant zu sein; es war jedoch unnötig, spezielle elektronische Effekte heranzuziehen, um die strukturellen Details zu verstehen. Die Stabilität des  $\text{S}_5^{2-}$ -Chelats ist eine Konsequenz des Winkels S-Ti-S von  $95^\circ$  sowie des Ti-S-Abstands von  $2.45 \text{ \AA}$ <sup>[15]</sup> (zum Vergleich  $\alpha\text{-S}_8$ : S-S-S-Winkel  $107^\circ$ , S-S-Abstand  $2.048 \text{ \AA}$ <sup>[16]</sup>).

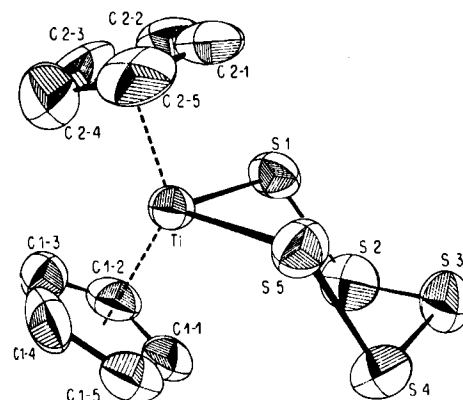


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  im Kristall [15].

NMR-spektroskopische Befunde legen nahe, daß die Sesselkonformation des  $\text{TiS}_5$ -Ringes in Lösung beibehalten wird<sup>[6]</sup>. Die Energiebarriere der Ringinversion beträgt nach NMR-Studien bei unterschiedlicher Temperatur ungefähr  $76 \text{ kJ/mol}$ <sup>[17]</sup>.

Wie bereits erwähnt, verbessert Substitution am Cp-Liganden die Löslichkeit der Polysulfide der Elemente der 4. Nebengruppe, ohne Struktur und Reaktivität dieser Komplexe wesentlich zu ändern. Eine wichtige Ausnahme bildet das Decamethyltitanocen-Derivat  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiS}_3]$ , das als Monomer stabil ist<sup>[18]</sup> (Abb. 2).

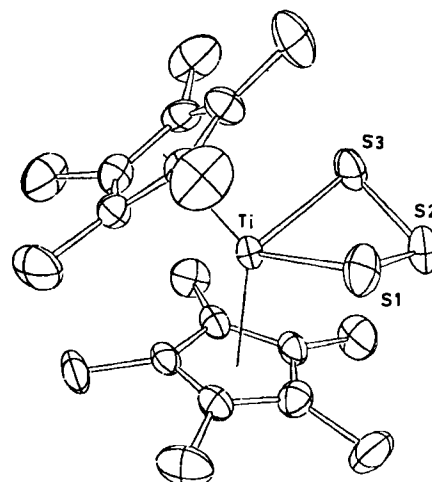


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiS}_3]$  im Kristall [18].

Für  $\text{S}_5$ - oder  $\text{S}_4$ -Derivate der sterisch belasteten  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}$ -Einheit liegen keinerlei Hinweise vor. Die Ringinversionsbarriere des  $\text{TiS}_3$ -Komplexes und seines Zirkonium-Analogons beträgt  $40 \text{ kJ/mol}$  und ist damit ungefähr halb so groß wie die in  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$ .

Sterische Faktoren und nicht elektronische Effekte bestimmen die Größe der  $\text{TiS}_x$ -Ringe. Diese Behauptung wird durch die Tatsache gestützt, daß „ $\text{Cp}_2\text{TiS}_3$ “ im Ge-

gensatz zum Decamethyltitanocen-Komplex als stabiler achtegliedriger  $\text{Ti}_2\text{S}_6$ -Ring existiert<sup>[19]</sup>. Bei der Entschwefelung des Pentasulfido-Komplexes entstehen der achtegliedrige Ring  $1,5\text{-}[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{S}_6]$  und der sechsegliedrige Ring  $1,4\text{-}[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{S}_4]$ . Derartige Einflüsse der Sperrigkeit der Substituenten auf die Ringgröße werden bekanntlich sowohl in organischen Systemen als auch – in geringerem Ausmaß – in Nichtmetall-Ringen beobachtet<sup>[20]</sup>.

Im festen Zustand nimmt  $1,5\text{-}[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}]_2\text{S}_6]$  die chirale  $\text{D}_2$ -Konformation ein (Abb. 3), die auch in Lösung beibehalten wird. Dabei zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur vier Resonanzen, woraus hervorgeht, daß eine Äquilibrierung der  $\text{MeC}_5\text{H}_4$ -Ringhälften unter diesen Bedingungen nicht stattfindet. Bei hohen Temperaturen rücken diese Resonanzen zwar näher zusammen, eine Koleszenz wurde aber nicht beobachtet. Mit einem Absorptionsmaximum bei 610 nm entspricht die blaue  $\text{Ti}_2\text{S}_6$ -Spezies in gewisser Weise den beiden bekannten Schwefelverbindungen  $\text{S}_3^{2-}$ <sup>[21]</sup> und  $\text{S}_8^{2+}$ <sup>[22]</sup>.  $[\text{Cp}_4\text{Ti}_2\text{S}_6]$  könnte insofern mit  $\text{S}_8^{2+}$  verwandt sein, als seine Konformation sich zur Bildung einer beginnenden transanularen  $\text{S}\cdots\text{S}$ -Wechselwirkung anbietet, wie sie in  $\text{S}_8^{2+}$  beobachtet wird. Solche Wechselwirkungen könnten vom Elektronenmangelcharakter des 16-Elektronen-Titanzentrums verursacht werden, das für eine Ti-S-Mehrfachbindung günstig liegende Acceptororbitale hat.

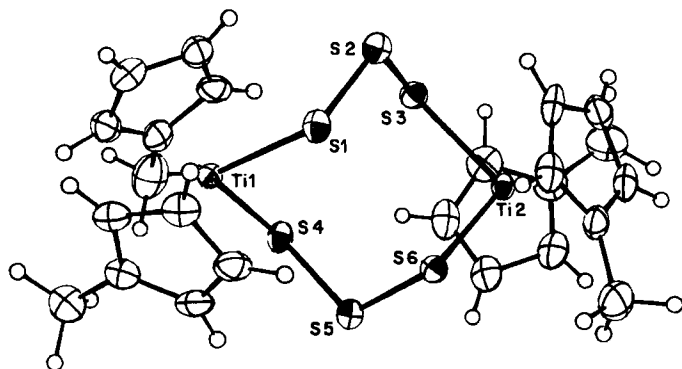
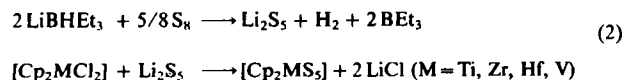


Abb. 3. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}]_2\text{S}_6]$  im Kristall [19].

Andere  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ -Analoge der Elemente der 4. (und 5.) Nebengruppe sind bekannt und scheinen sich strukturell nicht nennenswert zu unterscheiden. Da die Vorstufen  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  und  $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$  wasserempfindlich sind, müssen sie unter wasserfreien Bedingungen umgesetzt werden. Shaver und McCall lösten dieses Problem, indem sie auf wasserfreie Polysulfid-Reagentien zurückgriffen, die über  $\text{LiBHET}_3$  („Superhydrid“) erzeugt wurden<sup>[23]</sup> [Gl. (2)].



Diese Superhydridmethode erweist sich bei der Herstellung von Polysulfido- und -selenido-Komplexen früher Übergangsmetalle als sehr vielseitig anwendbar<sup>[24]</sup>. Die Energiebarriere der Ringinversion der drei  $[\text{Cp}_2\text{MS}_3]$ -Verbindungen betragen 76.3 (M=Ti), 48.6 (M=Zr) und 58.0 kJ/mol (M=Hf)<sup>[23]</sup>; für die Unterschiede gibt es keine plausible Erklärung.

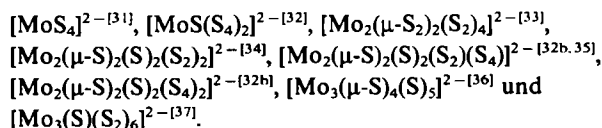
Die Herstellung des schwarzen  $[\text{Cp}_2\text{VS}_3]$  verläuft völlig analog zu der des Titan-Komplexes<sup>[15,25]</sup>. In Kenntnis der Struktur und spektroskopischen Eigenschaften dieses 17-Elektronenkomplexes konnte die räumliche Verteilung der Grenzorbitale von  $[\text{Cp}_2\text{ML}_2]$ -Verbindungen ermittelt werden<sup>[26]</sup>.  $[\text{Cp}_2\text{VS}_3]$  ist isomorph mit dem Titan-Komplex, auch wenn ihr  $\text{S}-\text{M}-\text{S}$ -Winkel um  $5^\circ$  kleiner ist. Diese Winkelkompression erklärt, daß Decamethylvanadocen einen stabilen  $\text{S}_2$ -Komplex<sup>[27]</sup> bildet, im Unterschied zum analogen Titan-System, in dem die  $\text{S}_3$ -Spezies entsteht.

Von Niob und Tantal gibt es noch keine Polysulfido-Chelatkomplexe, obwohl zwei Gründe für die Suche nach ihnen sprechen:

1. Das von Treichel und Weber hergestellte  $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{Cl}]$  war der erste einkernige  $\text{S}_2$ -Komplex<sup>[28]</sup>, und in der Regel lassen Disulfido-Komplexe die Existenz von verwandten stabilen Polysulfido-Komplexen erwarten. 2. Ein Anreiz für ein Studium von Polysulfido-Niob-Verbindungen ergibt sich auch aus dem möglichen Bezug zur Festkörperchemie der Niob- und Tantalpolyselenide und -polytelluride, die ungewöhnliche elektrische Eigenschaften zeigen. Das eindimensionale Polymer  $\text{Nb}_2\text{Se}_9$  besteht aus  $\text{Nb}_2\text{Se}_4$ -Oktaedern, die von  $\text{Se}_3$ -Einheiten verbrückt werden<sup>[29]</sup>.

## 2.2. Die Chromtriade

Binäre Molybdän-Schwefel-Ionen sind ein umfangreiches Gebiet der Koordinationschemie<sup>[30]</sup>; zu den heute bekannten Spezies gehören:



Von „ $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ “ existieren zwei Strukturisomere (Abb. 4). Drei dieser Ionen weisen  $\text{S}_4$ -Liganden auf. Alle Ionen sind strukturell verwandt, und zum Teil scheinen sie ineinander umwandelbar zu sein.

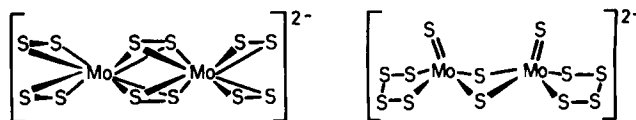


Abb. 4. Zwei Isomere von  $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ .

Die Reaktion von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  mit Verbindungen, die elementaren Schwefel liefern – bewährt hat sich Dibenzyltrisulfid – ergibt das  $[\text{MoS}_9]^{2-}$ -Ion, das als  $\text{PPh}_4^+$ -<sup>[38]</sup> und  $\text{NEt}_4^+$ -Salz<sup>[32]</sup> isoliert wurde. Beide Salze wurden durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Entweder durch Hydrolyse von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}_9]$ <sup>[32]</sup> oder über die Reaktion von  $[\text{MoO}_2\text{S}_2]^{2-}$ <sup>[38]</sup> oder  $[\text{MoOS}_3]^{2-}$ <sup>[39]</sup> mit elementarem Schwefel kann das Oxo-Ion  $[\text{MoOS}_8]^{2-}$  hergestellt werden. Im  $[\text{MoS}_9]^{2-}$ -Ion wird Molybdän verzerrt quadratisch-pyramidal von einem endständigen Thio- und zwei zweizähligen  $\text{S}_4^{2-}$ -Liganden koordiniert<sup>[32]</sup> (Abb. 5). Der Mo-S1-Abstand ist mit 2.12 Å um 0.20 bis 0.25 Å kürzer als die Mo-S2(S2',S5,S5')-Abstände und mit einem starken Mehrfachbindungscharakter in Einklang; er ist einer der längsten Mo-S(endständig)-Abstände.

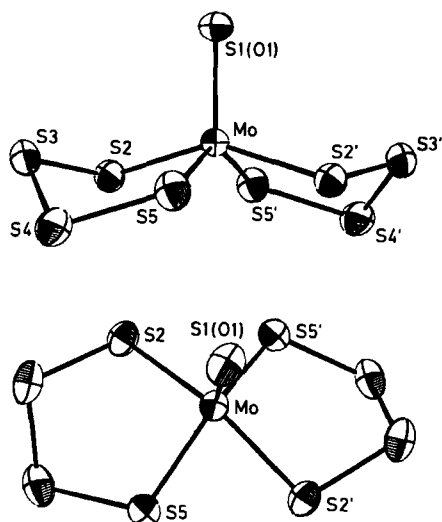


Abb. 5. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  oder  $[\text{MoOS}_4]^{2-}$  [32]. Oben: Seitenansicht; unten: Aufsicht.

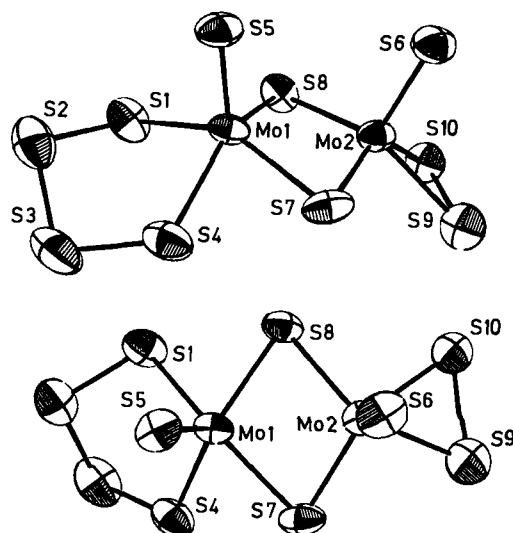


Abb. 6. ORTEP-Zeichnungen der Struktur von  $[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]^{2-}$  im Kristall von  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]$  [32b] aus zwei Blickwinkeln.

Der Ersatz des Thio- durch einen Oxoliganden führt nur zu einer geringfügigen Änderung der Mo–S( $\text{S}_4$ )-Bindungslängen. Die  $\text{MoS}_4$ -Ringe in  $[\text{MoX}(\text{S}_4)_2]^{2-}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) zeigen die ungewöhnliche Briefumschlag-Konformation, die aus nichtbindenden Kontakten zwischen basalen Schwefelatomen zu resultieren scheint. Im Gegensatz dazu wird für die sterisch weniger belasteten pseudotetraedrischen Spezies  $[\text{Cp}_2\text{MoS}_4]^{40,41}$  und  $[\text{Zn}(\text{S}_4)_2]^{2-}$  die Halbsessel-Konformation beobachtet.

Die Faktoren, die die Veränderungen der S–S-Bindungslängen in Tetrasulfido-Chelaten bewirken, wurden untersucht. *Coucouvanis* et al. stellten fest, daß die zentralen S–S-Bindungen in  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{MoS}_9]$  um ca. 0.13 Å kürzer sind als die übrigen<sup>[32]</sup>. In anderen Komplexen mit  $\text{S}_4^{2-}$ -Liganden ist die zentrale S–S-Bindung in der Regel nur etwa 0.06 Å kürzer als die beiden anderen S–S-Bindungen<sup>[42]</sup>. Im Gegensatz dazu wird in der Festkörperstruktur von  $\text{Na}_2\text{S}_4$  keine solche Abstufung beobachtet; auch in  $[\text{Cp}_2\text{WS}_4]^{40b}$  tritt sie weniger stark auf. Die Ergebnisse einer qualitativen MO-Berechnung an  $[\text{Pt}(\text{S}_4)(\text{PH}_3)_2]$  sind mit einem schwachen butadien-ähnlichen  $\pi$ -System im  $\text{S}_4$ -Liganden vereinbar<sup>[42]</sup>. Durch einen  $\pi$ -Elektronenschub von  $\text{S}_4^{2-}$  zum Metallzentrum wird die Besetzung des HOMOs und damit die antibindende Wechselwirkung zwischen S2 und S3 verringert.

Die Reaktion von  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)_2(\text{S}_2)_4]^{2-}$  mit  $\text{PhS}^-$  liefert das unsymmetrische  $[\text{Mo}_2(\text{S})_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_4)]^{2-}$ -Ion, das als  $\text{AsPh}_4^+$ -Salz isoliert wurde (Abb. 6). In dieser Verbindung wird die Koordinationssphäre des  $\text{Mo}_2\text{S}_4$ -Gerüsts durch Di- und Tetrasulfido-Chelate vervollständigt. Obwohl die Strukturdaten aufgrund von Fehlordnung nicht genau bestimmt werden konnten, wird doch deutlich, daß der  $\text{MoS}_4$ -Chelatring gewellt ist und sich die S–S-Bindungslängen kaum unterscheiden<sup>[35]</sup>.

Die Struktur des  $\text{PPh}_4^+$ -Salzes von  $[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]^{2-}$ , das aus Dibenzyltrisulfid und  $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$  erhalten wurde, ist ebenfalls fehlgeordnet, wenn auch auf andere Weise: Aufgrund der Kokristallisation von  $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$  sind hier 1/4 der Disulfido-Liganden durch  $\text{S}_4$ -Liganden ersetzt. Die Mo–S-Abstände in  $[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]^{2-}$  scheinen für beide Enden des Moleküls gleich zu sein, was zumindest für diesen Fall

nahelegt, daß die elektronischen Effekte der Tetra- und Disulfido-Liganden vergleichbar sind<sup>[32b,35]</sup>.

*Müller* et al. isolierten eine Anzahl ungewöhnlicher Verbindungen aus verschiedenen Kombinationen von Hydroxylamin,  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  und Schwefel<sup>[43]</sup>, darunter Salze des Anions  $[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3\text{S}_5(\text{OH})]^{3-}$ , das eine  $\text{S}_5$ -Einheit aufweist, die derart um das  $\text{Mo}_2\text{OS}_2$ -Grundgerüst gespannt ist, daß eine korbähnliche Struktur resultiert (Abb. 7)<sup>[44]</sup>.

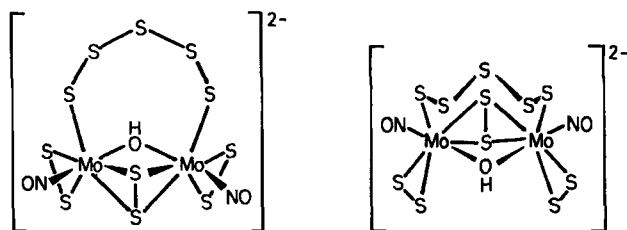


Abb. 7. Zwei Ansichten von  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-OH})(\mu\text{-S})(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3]^{2-}$  [44].

Tetrathiomolybdat reagiert mit den meisten S–S-Verbindungen und auch mit verwandten Nichtmetallringen und -käfigen<sup>[45]</sup>. An einer Reaktion dieses Typs, die eine strukturell ungewöhnliche Polyschwefelverbindung liefert, sind  $\text{As}_4\text{S}_4^{46}$  und  $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$  beteiligt. Das Produkt dieser Reaktion ist der in Abbildung 8 gezeigte „gekrönte“ Komplex. Die Oxoliganden entstehen bei der hydrolytischen Aufarbeitung.

Die durch Röntgenbeugung charakterisierte Verbindung zeigt ein  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ -Grundgerüst, das von einer neuartigen, chelatisierenden  $[\text{As}_4\text{S}_{12}]^{4-}$ -Einheit überspannt ist. Der Käfigkomplex reagiert bereitwillig mit  $[\text{MoS}_2\text{O}_2]^{2-}$  zu  $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{As}_4\text{S}_{14}]^{4-}$ , das einen 16gliedrigen Ring haben soll<sup>[47]</sup>.

Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{MH}_2]$  oder  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{SH})_2]$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) mit elementarem Schwefel liefert die Tetrasulfido-Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{MS}_4]^{41}$ . Zur Erklärung für diese Zusammensetzung (die im Gegensatz steht zur Zusammensetzung von  $[\text{Cp}_2\text{MS}_3]$ ,  $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$  und  $\text{V}$ ) wird das stereochemisch bedeutsame, nichtbindende Valenzelektro-

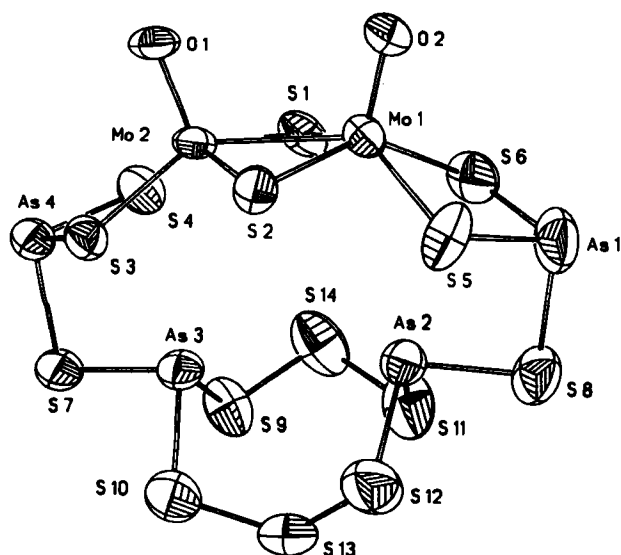


Abb. 8. Struktur des  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{As}_2\text{S}_{12})]^{2-}$ -Ions [47].

nenpaar in einem zur Winkelkompression führenden Orbital herangezogen. Das gleiche Argument erklärt das unterschiedliche Metall/Schwefel-Verhältnis in den Sulfidodecamethylmetallocenen von Titan und Vanadium<sup>[27]</sup>.

### 2.3. Die Mangantriade

Es gibt relativ wenige Arbeiten zu Sulfido-Komplexen von Elementen der 7. Nebengruppe.  $[\text{Mn}(\text{SPh})_4]^{2-}$  reagiert mit Dibenzyltrisulfid im Überschuß zum strukturell charakterisierten, kristallinen  $(\text{PPh}_4)_2[\text{MnS}_{11}]$  (Abb. 9). Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt ein tetraedrisch koordiniertes Mn-Zentrum, an das  $\text{S}_5$ - und  $\text{S}_6$ -Liganden gebunden sind<sup>[48]</sup>.

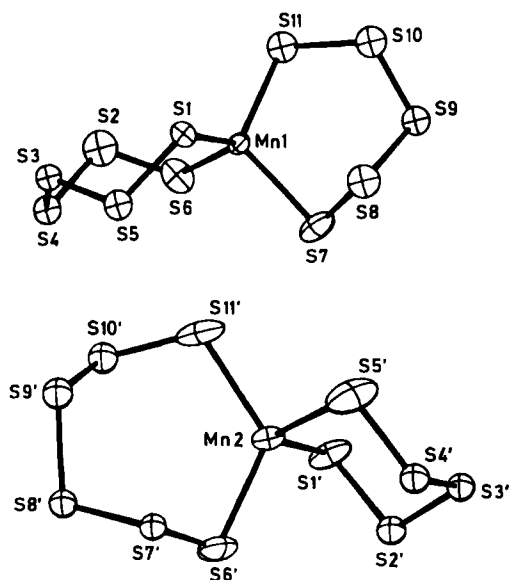


Abb. 9. Struktur des  $[\text{MnS}_{11}]^{2-}$ -Ions [48], zwei Ansichten.

Herberhold et al. haben die Komplexe  $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{S}_2)]$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-S})]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S}_3)]$  aus der Reaktion von  $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$  mit elementarem Schwefel oder mit Carbonylsulfid erhalten. Der letzte besteht aus zwei  $\text{CpRe}(\text{CO})$ -Zentren, die sowohl von einem Disulfido- als

auch von dem relativ seltenen Trisulfido-Liganden verbrückt sind<sup>[49]</sup> (Abb. 10). In diesem chiralen Zweikernkomplex weisen die Re-Atome formal einen Elektronenmangel auf. Die kurzen Re-S-Abstände weisen auf eine beträchtliche  $\pi$ -Elektronenrückbindung von S zu Re hin<sup>[50]</sup>.

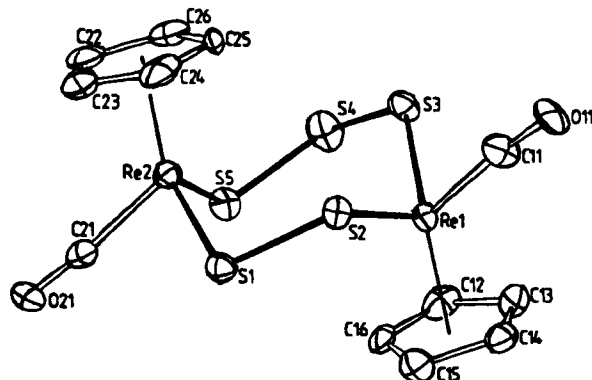


Abb. 10. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S}_3)]$  im Kristall [48].

### 2.4. Die Eisentriade

Die Eignung von Dibenzyltrisulfid  $\text{Bn}_2\text{S}_3$  als Reagens zur Synthese schwefelreicher Komplexe wird durch die Herstellung der  $[\text{Fe}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ -Spezies (Abb. 11) von Coucouvanis et al. illustriert<sup>[51a]</sup>.

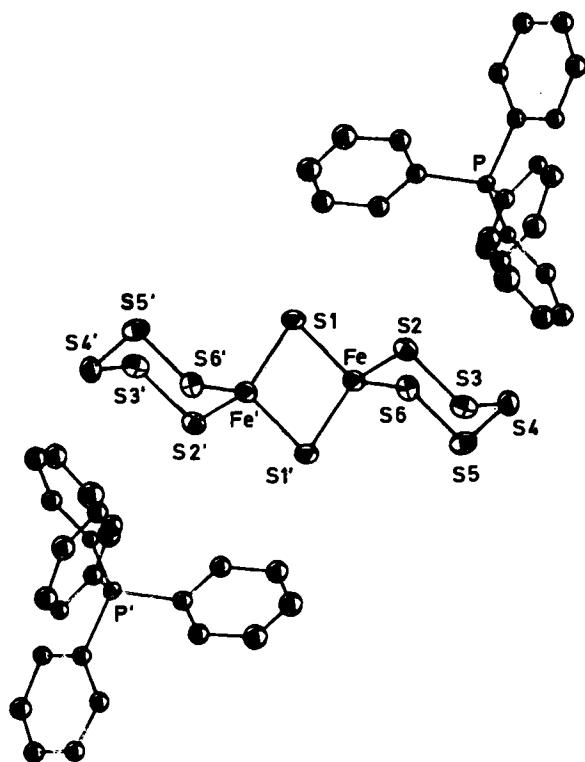
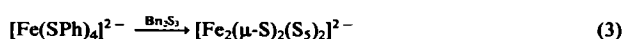


Abb. 11. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_2\text{S}_{12}]$  im Kristall [51a].

Hier und bei verwandten Anwendungen liefert das gut lösliche organische Trisulfid anorganischen Schwefel, der labile Alkyl- oder Arylthio-Liganden oxidativ ersetzt [Gl. (3)].

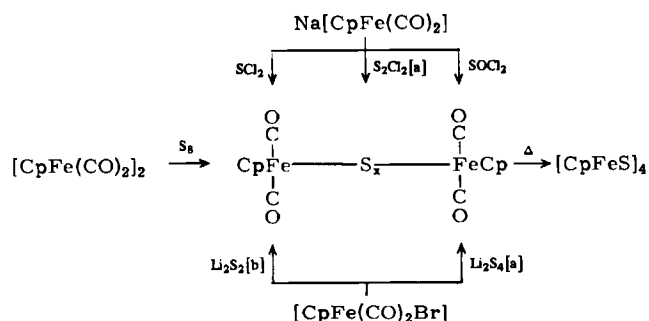


In  $[\text{Fe}_2\text{S}_{12}]^{2-}$  ist jedes Eisenatom tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben<sup>[51b]</sup>, ähnlich wie in den natürlich vorkommenden Ferredoxin-Dimeren und deren synthetischen Analoga<sup>[52]</sup>. Mit  $[\text{Fe}_2\text{S}_{12}]^{2-}$  verwandt ist  $[(\text{S}_5)\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ <sup>[53]</sup> (und sein W-Analogon), das seinerseits, den Pseudohalogenidcharakter der Polysulfido-Liganden unterstreichend, ein naher Verwandter von  $[\text{Cl}_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$ <sup>[54]</sup> ist.

Die Röntgen-Strukturanalyse von  $(\text{PPh}_4)_2[\text{FeMoS}_9]$  ergab, daß ca. 30%  $[\text{FeMoS}_{10}]^{2-}$  mit einem  $\text{S}_6$ -Chelat-Liganden vorliegen<sup>[53b]</sup>.

Das Fehlen eines einkernigen Polysulfido-eisen-Komplexes ist eine Lücke in der Koordinationschemie der Polysulfide. Auf der Basis der in dieser Übersicht diskutierten Ergebnisse könnte man eine stabile, pseudotetraedrische Spezies wie  $[\text{Fe}(\text{S}_6)_2]^{2-}$  erwarten<sup>[55]</sup>. Das am weitesten verbreitete binäre Eisensulfid, Pyrit, enthält oktaedrisch koordiniertes, an sechs Disulfido-Liganden gebundenes Eisen. Eine andere schwefelreiche Eisenverbindung ist Markasit, wiederum mit oktaedrisch an sechs Disulfido-Liganden gebundenem Eisen<sup>[56]</sup>. Diese Mineralien lösen sich nicht in ammoniakalischen Polysulfidlösungen.

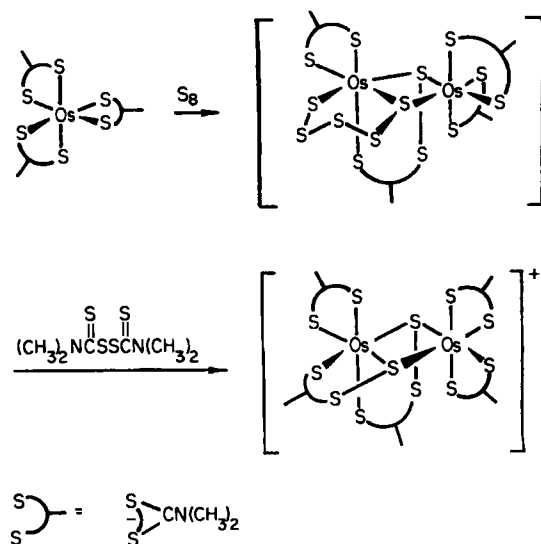
In einer einfachen und lehrreichen Studie über Polysulfido(organo)metall-Verbindungen stellten *McAlister* et al. Komplexe der Reihe  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{S}_x]$  mit  $x = 1$  bis 4 her (Schema 2). Um Redoxreaktionen auf ein Minimum zu beschränken, muß bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden. Die Strukturen der Trisulfido- und Tetrasulfido-Komplexe wurden durch Einkristall-Röntgenbeugung bestimmt<sup>[57]</sup>. Der Trisulfido-Komplex decarbonyliert in siedendem Toluol, wobei das Cuban  $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4\text{S}_4]$  entsteht<sup>[58]</sup>.



Schema 2. Synthese von  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{S}_x]$ . [a]  $x = 3, 4$ . [b]  $x = 2, 3$ . Ohne Angabe:  $x = 3$ .

Besonders interessant sind die beiden einzigen bekannten Polysulfidoosmium-Komplexe. Die Verbindung  $[\text{Os}_2(\text{Me}_2\text{dtc})_3(\text{Me}_2\text{dtcS})(\text{S}_5)]$  ( $\text{Me}_2\text{dtc}$ : *N,N*-Dimethyldithiocarbamat) wurde in hoher Ausbeute bei der Umsetzung von elementarem Schwefel mit  $[\text{Os}(\text{Me}_2\text{dtc})_3]$  erhalten<sup>[59]</sup>. In der zweikernigen Verbindung sind zwei oktaedrisch koordinierte  $\text{Os}^{\text{III}}$ -Zentren jeweils durch einen  $\text{S}_5$ -Liganden und ein Perthiocarbamat-Ion verbrückt. Die Brückenwechselwirkung scheint keinen größeren Einfluß auf die S—S-Bindungen zu haben. Der Pentasulfido-Komplex tritt bei der Bildung des Bis(trithiocarbamato)-Komplexes  $[\text{Os}_2(\text{Me}_2\text{dtc})_3(\text{Me}_2\text{dtcS})_2]^+$  als Intermediat auf (Schema 3).

Die glatte Bildung eines Trithiocarbamato-Komplexes bei der Reaktion der Pentasulfido-Spezies mit Thiuramdisulfid (aber nicht mit dem dtc-Ion) läßt auf Polysulfido-Zwischenstufen bei der Synthese schwefelreicher Trithio-



Schema 3. Synthese von  $[\text{Os}_2(\text{Me}_2\text{dtc})_3(\mu\text{-Me}_2\text{dtcS})(\mu\text{-S}_5)]$  und dessen Reaktion mit Tetramethylthiuramdisulfid zu  $[\text{Os}_2(\text{Me}_2\text{dtc})_3(\text{Me}_2\text{dtcS})_2]^+$ .

carbamato-Liganden schließen. In der metallkatalysierten Vulkanisierung von Polyolefinen könnten verwandte Komplexe als Schwefeltransfer-Agentien fungieren<sup>[60]</sup>.

Die Verbindungen  $[\text{M}(\text{PMe}_3)_3(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{H})]$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) sind interessante Substrate für die oxidative Addition, da sie eine Quelle für die außerordentlich nucleophilen – mit  $[\text{Ir}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]^+$  isoelektronischen – 16-Elektronen- $\text{M}(\text{PMe}_3)_4$ -Einheiten darstellen<sup>[61]</sup>. Die Reaktion der Phosphanruthenium- und -osmium-Komplexe mit elementarem Schwefel liefert zunächst  $[\text{M}(\text{PMe}_3)_3\text{S}_6]$ , das bei Rekristallisation  $[\text{M}(\text{PMe}_3)_3\text{S}_7]$  ergibt. Diese Produkte sind die einzigen bekannten Heptasulfido-Komplexe. Sie sind insofern neuartig, als  $\text{S}_7$  als dreizähliger Ligand fungiert (Abb. 12).

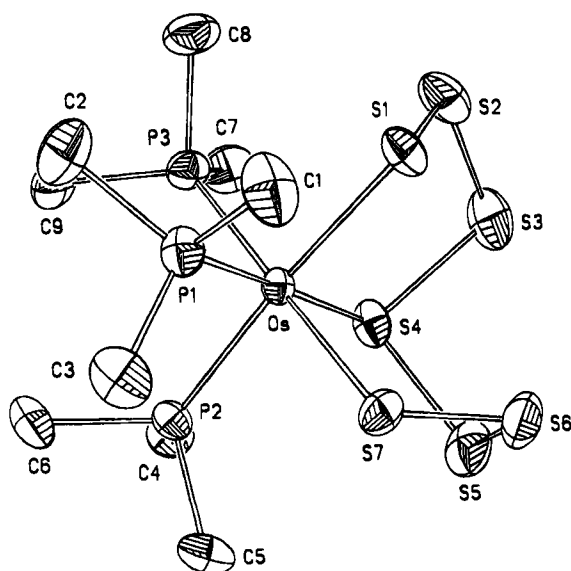


Abb. 12. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $[\text{Os}(\text{PMe}_3)_3\text{S}_7]$  im Kristall [62].

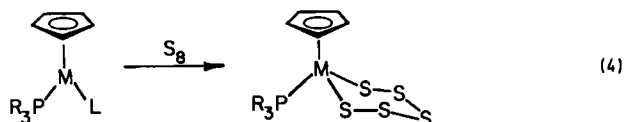
Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein  $\text{AB}_2$ -Spinsystem. Das dynamische Verhalten wurde jedoch noch nicht im Detail untersucht. Die zwei S—S-Bindungen zum zentralen Schwefelatome sind mit 2.20 und 2.15 Å un-

gewöhnlich lang<sup>[62]</sup>. Im Gegensatz dazu hat  $S_8^{2+}$  zwar eine ähnliche Konformation, aber alle S—S-Bindungslängen liegen im normalen Bereich um 2.05 Å. Diese Osmium-Verbindung kann als Modell für die Primärprodukte der Reaktion von  $S_8$  mit Metallen angesehen werden. Bis zu einem gewissen Grade gleicht dieser  $S_7$ -Ligand dem dreizähligen  $S_4N_3$ -Liganden in  $[PtCl(S_4N_3)]^{[63]}$ .

## 2.5. Die Cobalttriade

Für die Cobalttriade wurden verschiedene Klassen von Polysulfido-Chelaten beschrieben: anionische binäre Sulfide, Cyclopentadienyl-Derivate und solche, die Phosphan-Chelatliganden enthalten. Binäre Sulfidocobalt-Komplexe sind nicht bekannt;  $[M(S_3)_3]^{3-}$  ( $M = Ir, Rh$ )<sup>[64–66]</sup> und  $[RhS_{10}]^{-[65]}$  wurden zwar beschrieben, sind aber nur wenig charakterisiert. Zweifellos wartet eine interessante Chemie, mit der man sich schon deswegen beschäftigen wird, weil kürzlich berichtet wurde, daß Rhodium- und Iridiumsulfide gute Hydrosulfurierungskatalysatoren sind<sup>[67]</sup>.

Die Reaktion von  $[CpM(PR_3)(L)]$  ( $M = Co^{[68]}$ ,  $R = Me$ ,  $L = CS_2$ ;  $M = Rh^{[69]}$ ,  $R = Ph$ ,  $L = CO$ ) mit elementarem Schwefel liefert gute Ausbeuten an  $[CpM(PR_3)(S_3)]$ , den Produkten der oxidativen Addition [Gl. (4)].



Sowohl die Trimethylphosphancobalt- als auch die Triphenylphosphanrhodium-Verbindung wurde strukturell charakterisiert. Diese Verbindungen entsprechen elektronisch exakt  $[Cp_2TiS_3]$ , in dem ein Cp- durch einen Phosphanliganden ersetzt wurde.

Der erste strukturell charakterisierte, molekulare  $S_2$ -Komplex wurde aus  $[Ir(dppe)_2]^+$  ( $dppe$ : 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) und elementarem Schwefel hergestellt<sup>[70]</sup>. Verwandte selenhaltige Verbindungen sind ebenfalls bekannt<sup>[71]</sup>. Kürzlich untersuchten *Ginsberg* et al. die Addition von  $Se_8$  an das stark basische Kation  $[Ir(dmpe)_2]^+$  ( $dmpe$ : 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan). Die Reaktion liefert  $[Ir(Se_4)(dmpe)_2]^+$ , das einen  $Se_4$ -Chelatliganden aufweist<sup>[72]</sup>. Ein verwandter  $S_4$ -Komplex ist  $[p_3CoS_4]$  ( $p_3$ : Tripod-Ligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan<sup>[73]</sup>). Mit Phosphan-Entschwefelungsagentien wird  $[Ir(Se_4)(dmpe)_2]^+$  in den  $Se_2$ -Komplex überführt<sup>[72]</sup>. Diese und andere Beobachtungen legen nahe, daß Polychalkogenido-Chelate als Intermediate bei der Bildung anderer Mono- und Dichalkogenido-Komplexe auftreten können. Diese Vermutung wird durch den Befund gestützt, daß die kinetisch stabilen Produkte, die über die Reaktion niedrigvalenter Metallkomplexe mit  $S_8$  und  $Se_8$  erhalten werden, generell mehr E—E-Bindungen (E: S, Se) aufweisen als thermisch äquilibrierte Systeme. Einige bemerkenswerte Beispiele solcher kinetisch stabiler Komplexe sind neben  $[Ir(Se_4)(dmpe)_2]^+$  die folgenden:  $[MoS_9]^{2-}$ <sup>[32]</sup>,  $[(C_5Me_5)_2Mo_2(S_2)_3]^{[74]}$ ,  $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ <sup>[33]</sup> und  $[(C_5Me_5)_2Mo_2(S_2)(S_2)]^{[75]}$ .

## 2.6. Die Nickeltriade

In der Nickeltriade wurden verschiedene Polysulfido-Chelatkomplexe gefunden, von denen einige bis auf das Jahr 1903 zurückgehen. Die strukturelle Charakterisierung von *Hofmanns* und *Höchtlens*  $(NH_4)_2PtS_{1.5} \cdot 2H_2O$  im Jahre 1967<sup>[76]</sup> war ein Wendepunkt in der Entwicklung auf diesem Teilgebiet der Chemie.

Es gibt vier Hauptstrukturtypen von Polysulfiden in dieser Triade. Hervorzuheben ist das  $[Pt(S_3)_3]^{2-}$ -Ion, welches aus einer oktaedrischen, an drei zweizählige  $S_3^{2-}$ -Liganden koordinierten  $Pt^{IV}$ -Einheit besteht (Abb. 13).

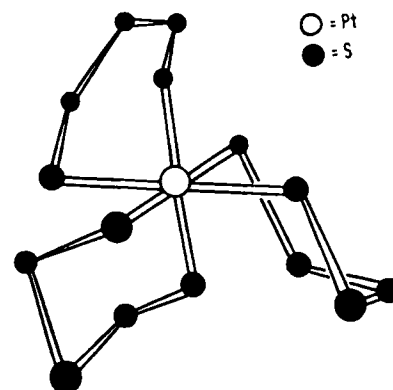


Abb. 13. Struktur des  $[Pt(S_3)_3]^{2-}$ -Ions (siehe M. Schmidt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 445).

In den kristallographisch charakterisierten Kalium-<sup>[77]</sup> und Ammoniumsalzen<sup>[76]</sup> nehmen die Chelatringe Sesselkonformation ein.  $^{195}Pt$ -NMR-Studien an methanolischen Lösungen von  $[Pt(S_3)_3]^{2-}$  belegen das Vorliegen einer 17.2:1-Mischung von Diastereomeren, bei denen es sich wahrscheinlich um die (Sessel)<sub>3</sub>- und (Sessel)<sub>2</sub>(Boot)-Konformere handelt<sup>[78]</sup>. Anders als bei Komplexen mit organischen Chelatliganden erwartet man aufgrund der hohen Rotationsbarrieren der S—S-Bindungen, daß bei Polysulfido-Komplexen Konformationsisomere häufig auftreten sollten. *Gillard* et al. gelang die partielle Trennung der Enantiomere von  $[Pt(S_3)_3]^{2-}$ , die ein sehr seltenes Beispiel für ein optisch aktives rein anorganisches Molekül liefern<sup>[79]</sup>.

Entschwefelung von  $[Pt(S_3)_3]^{2-}$  mit  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $PPh_3$  und  $OH^-$  führt zum  $[PtS_{10}]^{2-}$ -Ion, das als wasserlösliches Kalium- und Ammoniumsalz oder als in organischen Solventien lösliches Tetraalkylammoniumsalz<sup>[80,81]</sup> isoliert werden kann. Wahrscheinlich wird  $Pt^{II}$  in  $[PtS_{10}]^{2-}$  von den beiden  $S_3^{2-}$ -Chelatliganden quadratisch-planar koordiniert. Falls diese  $PtS_5$ -Ringe Sesselkonformation einnehmen, sollte das  $^{195}Pt$ -NMR-Spektrum die Gegenwart einer 1:1-Mischung zweier Diastereomere zeigen. Weitere Behandlung von  $[PtS_{10}]^{2-}$  mit Triphenylphosphan liefert das wohlcharakterisierte, quadratisch-planar koordinierte  $[Pt(S_4)(PPh_3)_2]^{[80,82]}$ , das auch aus elementarem Schwefel und  $[Pt(SH)_2(PPh_3)_2]^{[83]}$  oder  $[Pt(PPh_3)_3]^{[42,84]}$  herstellbar ist. In dieser Substanzklasse existiert eine große Anzahl eng verwandter Verbindungen<sup>[85]</sup>.

In den frühen sechziger Jahren wiesen *Schrauzer* und *Mayweg* auf die unterschiedlichen Reaktivitäten von stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen (schwefelrei-

chen) Nickelsulfiden hin<sup>[86]</sup>. Erst kürzlich wurde von zwei Arbeitsgruppen mit  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]$  der erste binäre Polysulfidonickel-Komplex beschrieben<sup>[48, 87]</sup> (Abb. 14).

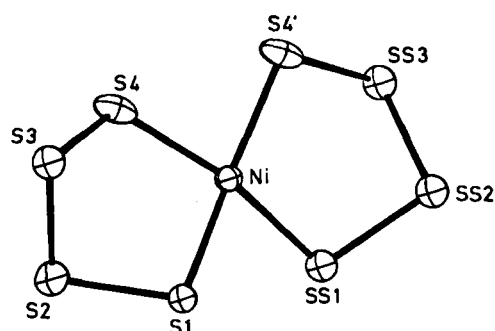
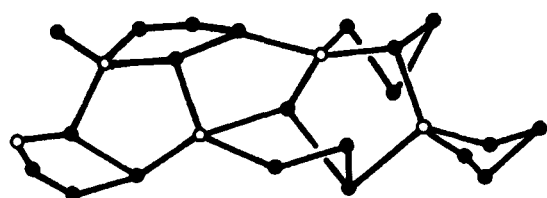


Abb. 14. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Anions  $[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]^{2-}$  im Kristall von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]$  [48]. Die mit SS bezeichneten Atome gehören zu einem der beiden kristallographisch fehlgeordneten  $\text{S}_4^{2-}$ -Liganden, die die gleiche Lage einnehmen und das Atom  $\text{S4}'$  gemeinsam haben.

Der Komplex kann durch Metathese-Reaktion mit Polysulfid-Ionen<sup>[87]</sup> oder mit Dibenzyltrisulfid<sup>[48]</sup> hergestellt werden. Das Nickel-Ion ist quadratisch-planar koordiniert; der analoge Palladiumkomplex<sup>[87]</sup> ist vermutlich ähnlich gebaut. Der Komplex  $[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]^{2-}$  reagiert mit Schwefelkohlenstoff und Acetylenen, wobei Perthiocarbonat- bzw. Dihydrodithiol-Komplexe entstehen<sup>[48]</sup>.

## 2.7. Die Kupfertriade

Salze von  $[\text{CuS}_4]^-$  und  $[\text{AuS}_3]^-$  sind seit Beginn dieses Jahrhunderts bekannt<sup>[1]</sup>, aber erst später wurden diese Systeme genauer untersucht. Die in Abbildung 15 gezeigte Struktur von  $\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$ <sup>[88, 89]</sup> weist einen  $\text{CuS}_4$ -Ring auf, wobei der Polysulfido-Ligand Brücken zu anderen Kupferzentren bildet.



○ = Cu      ● = S

Abb. 15. Struktur der  $[\text{CuS}_4]_n$ -Kette im Kristall von  $\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$  [88].

Brückenbildende Polysulfido-Liganden sind für die meisten Elemente unüblich, scheinen aber bei Sulfido-Clustern von Kupfer(I) weit verbreitet. Die Reaktion ethanolischer Polysulfid-Lösungen mit  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  liefert kristallines  $(\text{NEt}_4)_3[\text{Cu}_3(\text{S}_6)_3]$ <sup>[90]</sup>. Ein Ende jedes  $\text{S}_6$ -Chelatliganden verbrückt zugleich zwei Cu-Atome, so daß ein  $\text{Cu}_3\text{S}_3$ -Ring entsteht (Abb. 16).

Nahe verwandt mit  $[\text{Cu}_3(\text{S}_6)_3]^{3-}$  ist  $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]^{3-}$ <sup>[91]</sup>. Die Brückennatur der  $\text{S}_6$ - und  $\text{S}_4$ -Liganden in diesen Anionen gleicht der des  $\text{S}_5$ -Liganden in  $[\text{Os}_2(\text{dte})_3(\text{dteS})\text{S}_5]$ <sup>[59]</sup>. Dreifach koordiniertes Kupfer(I) wird auch in  $[\text{Cu}_2\text{S}_{20}]^{4-}$  gefunden, in dem über eine  $\text{S}_8$ -Kette verbundene  $\text{Cu}_6$ -Ringe vorliegen<sup>[91, 87b]</sup>. Der analoge Silberkomplex  $[\text{Ag}_2\text{S}_{20}]^{4-}$

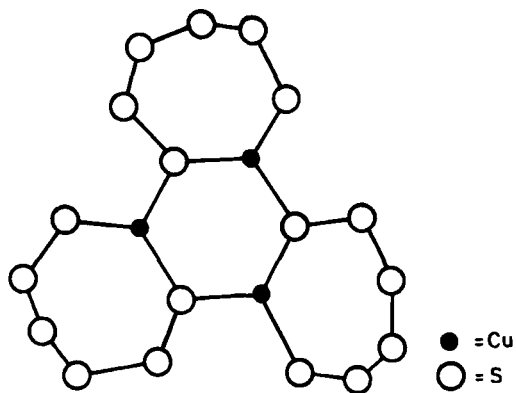


Abb. 16. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Anions  $[\text{Cu}_3\text{S}_{13}]^{3-}$  [90].

wurde kürzlich ebenfalls erhalten<sup>[92]</sup>. Ein neuer Typ anorganischer Sulfido-Cluster enthält ein mit  $\text{S}_4$ - und  $\text{S}_5$ -Chelatliganden verbrücktes  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder. Jedes Glied der Reihe  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_{3-x}(\text{S}_5)_x]^{2-}$  ( $x=0-3$ ) konnte isoliert und kristallographisch charakterisiert werden<sup>[93-96]</sup> (Abb. 17). Die  $[\text{Cu}_4\text{S}_{15}]^{2-}$ - und  $[\text{Cu}_4\text{S}_{14}]^{2-}$ -Ionen kokristallisieren – ein seltenes Beispiel der Coexistenz von  $\text{S}_4$ - und  $\text{S}_5$ -Chelaten<sup>[95]</sup>.

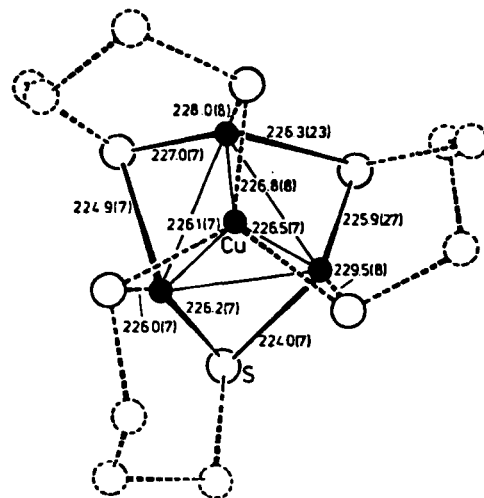


Abb. 17. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Anions  $[\text{Cu}_4\text{S}_{14}]^{2-}$  [93-96]. Abstände [pm].

Der strukturell interessanteste Polysulfido-Cluster ist  $[\text{Cu}_6\text{S}_{17}]^{2-}$  (Abb. 18). Das Molekül besteht aus zwei kantenverknüpften  $\text{Cu}_4$ -Tetraedern sowie drei Tetrasulfido-

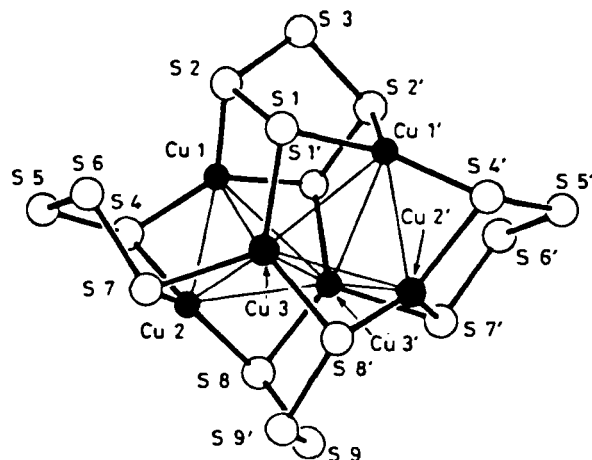


Abb. 18. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Anions  $[\text{Cu}_6\text{S}_{17}]^{2-}$  [97, 98].



und einem Pentasulfido-Liganden. Während die  $S_4$ -Liganden denen in  $Cu_4$ -Clustern gleichen (siehe oben), ist der  $S_5$ -Ligand an vier Metall-Ionen gebunden. Das Molekül hat eine zweizählige Achse durch das (nichtkoordinierende) zentrale Schwefelatom des  $S_5$ -Liganden<sup>[97,98]</sup>.

Der Größenrekord für einen Polysulfidometall-Ring wird von dem von Strähle und Marbach<sup>[99]</sup> isolierten  $[AuS_9]^-$ -Ion gehalten (Abb. 19). Der S–Au–S-Winkel beträgt  $176^\circ$  ( $Au^I$  ist bevorzugt linear koordiniert), die Länge der S–S-Bindungen liegt im üblichen Bereich um 2.03 Å.

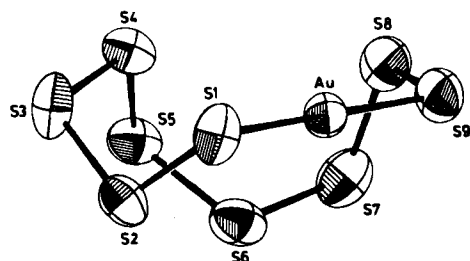


Abb. 19. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Anions  $[AuS_9]^{2-}$  [99].

Im zweikernigen Anion  $[Au_2S_8]^{2-}$  liegt ein zehngliedriger Ring vor, wobei jedes Au-Atom wieder linear koordiniert ist. Hier beträgt der Abstand der beiden  $S_4$ -verbrückten Au-Atome 3.120 Å<sup>[95]</sup> (Abb. 20).

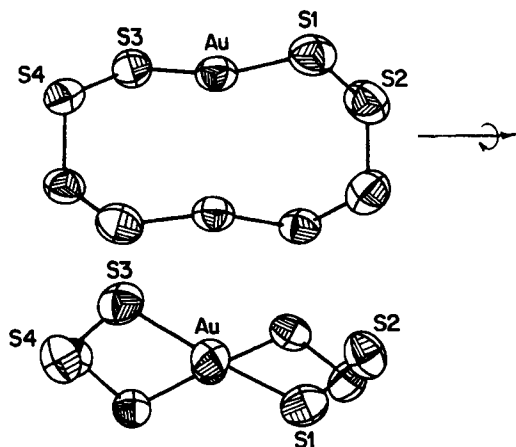


Abb. 20. ORTEP-Zeichnungen der Struktur des Anions  $[Au_2S_8]^{2-}$  [95].

Das analoge  $[AgS_9]^-$ -Ion wurde kürzlich als  $PPh_4^+$ -Salz erhalten, jedoch ist das Anion im Kristallgitter stark fehlgeordnet. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen isolier-

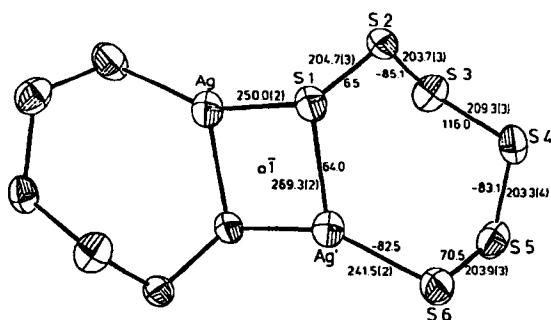
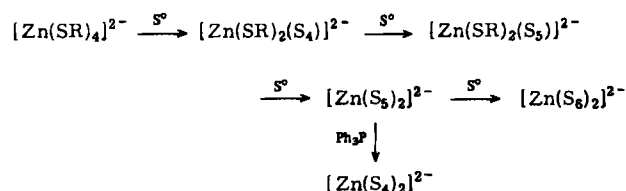


Abb. 21. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Anions  $[Ag_2(S_6)_2]^{2-}$  [100]. Abstände [pm], Winkel  $^\circ$ .

ten Müller et al. auch den  $[Ag_2(S_6)_2]^{2-}$ -Komplex, der einen planaren  $Ag_2S_2$ -Ring enthält. Die Ag-Koordination durch die  $S_6$ -Liganden ist ähnlich wie die von Cu in  $[Cu_3(S_6)_3]^{3-}$ <sup>[100]</sup> (Abb. 21).

## 2.8. Die Zinktriade

Kürzlich berichteten Coucouvanis et al. über stufenweise Reaktionen von Dibenzyltrisulfid mit  $[Zn(SPh)_4]^{2-}$ . Zunächst entstehen dabei die gemischt-substituierten Komplexe  $[Zn(SPh)_2(S_4)]^{2-}$  und  $[Zn(SPh)_2(S_5)]^{2-}$ , weitere Schwefelzufuhr ergibt dann  $[Zn(S_5)_2]^{2-}$  und schließlich  $[Zn(S_6)_2]^{2-}$  (Schema 4).



Schema 4. Verlängerung der Polysulfid-Kette über die stufenweise Addition von Schwefel an  $[Zn(SPh)_4]^{2-}$  und seine Derivate.

Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von  $(PPh_4)_2[Zn(SPh)_2(S_5)]$  wird  $(NEt_4)_2[Zn(SPh)_4]$  in  $(NEt_4)_2[Zn(S_4)_2]$  überführt (Abb. 22).

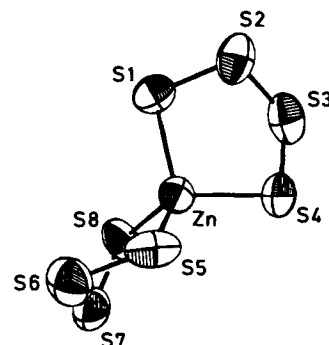


Abb. 22. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Anions  $[Zn(S_4)_2]^{2-}$  [48].

Diese Ergebnisse zeigen die Bedeutung der Gegenionen für die Zusammensetzung solcher Verbindungen, die aus Lösungen kinetisch labiler Ionen kristallisieren. Ausgehend von  $[Cd(SPh)_4]^{2-}$  erhielten die Autoren bei solchen Eduktverhältnissen, die zur Herstellung beider  $(PPh_4)_2[Zn(SPh)_2(S_x)]$ -Komplexe mit  $x=4$  und 5 geeignet waren, nur die Verbindung  $(PPh_4)_2[Cd(SPh)_2(S_5)]$ . Dieser Unterschied kann durch den größeren Ionenradius des  $Cd^{2+}$ -Ions bedingt sein, der den  $CdS_5$ -Chelatring stabilisiert. In Widerspruch zu dieser simplen Erklärung steht die Tatsache, daß anders als bei  $Zn^{2+}$  und  $Hg^{2+}$  bei  $Cd^{2+}$  kein Bis(hexasulfido)-Komplexion beobachtet wird.  $[Hg(S_6)_2]^{2-}$  kann aus Quecksilberacetat und wasserhaltigem Polysulfid erhalten werden<sup>[101]</sup>; es ähnelt stark dem  $[MnS_{11}]^{2-}$ -Ion.

## 2.9. f-Elemente

Die Verbindung  $[(C_5Me_5)_2ThS_5]$  wurde kürzlich aus  $[(C_5Me_5)_2ThCl_2]$  und  $Li_2S_5$  hergestellt. Im festen Zustand

weist der  $\text{ThS}_5$ -Ring des Moleküls Twist-Konformation auf (Abb. 23).

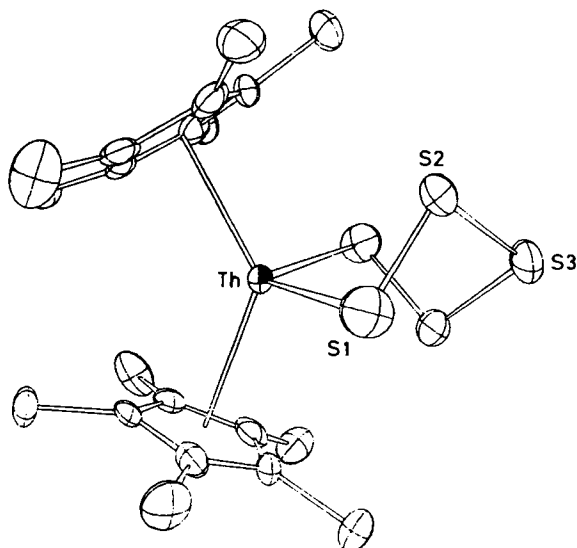
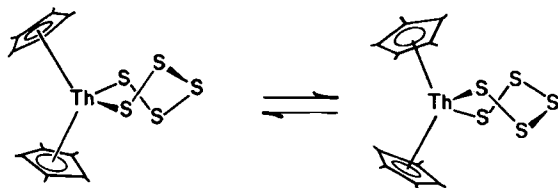


Abb. 23. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThS}_5]$  im Kristall [102].

Nach einer DNMR-Studie an  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{ThS}_5]$  bleibt diese Struktur auch in Lösung erhalten. Im Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergeben die vier Methylgruppen jeweils ein Singulett. Die für den Ring-Inversionsprozeß (Racemisierung) berechnete Freie Energie  $\Delta G^\ddagger$  beträgt 58 kJ/mol<sup>[102]</sup> (Schema 5).



Schema 5. Racemisierung von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThS}_5]$  über Ringinversion.

Zwei Aspekte der  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThS}_5]$ -Struktur müssen weiter diskutiert werden. Erstens: Warum existiert dieser Thoriumkomplex mit einem  $\text{S}_5$ -Liganden, während die entsprechenden Übergangsmetallverbindungen, z. B.  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{MS}_3]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ), mit  $\text{S}_3$ -Liganden vorliegen? Dieser Unterschied entsteht vermutlich durch die viel offenere Koordinationsumgebung des Actinoids. Der  $\text{Th}-\text{S}$ -Abstand ist mit 2,77 Å um 0,33 Å länger als der entsprechende Abstand in  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ , und der Winkel  $\text{C}_5\text{Me}_5-\text{Th}-\text{C}_5\text{Me}_5$  ist um 4° kleiner als  $\text{Cp}-\text{Ti}-\text{Cp}$ ; der Winkel  $\text{S}-\text{Th}-\text{S}$  von 113,5° ist um 18° größer als der  $\text{S}-\text{Ti}-\text{S}$ -Winkel. Die Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$  weist kurze  $\text{C}\cdots\beta\text{-S}$ -Kontakte auf (vgl. Abschnitt 2.1). Diese Kontakte würden im hypothetischen  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiS}_5]$  zu kurz werden, offensichtlich sind sie es aber nicht im Thorium-Analogen. Zweitens: Die Twist-Konformation des  $\text{MS}_5$ -Rings wurde nur für  $\text{M} = \text{Th}$ , aber bei keinem anderen Übergangsmetall, beobachtet und ist vermutlich eine Konsequenz der langen  $\text{Th}-\text{S}$ -Bindungen. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre die Stabilisierung der Twist-Konformation durch einen Zahnradeneffekt, der durch ein „Einrasten“ der Methylgruppen hervorgerufen wird.

### 3. Reaktionen von Polysulfido-Komplexen

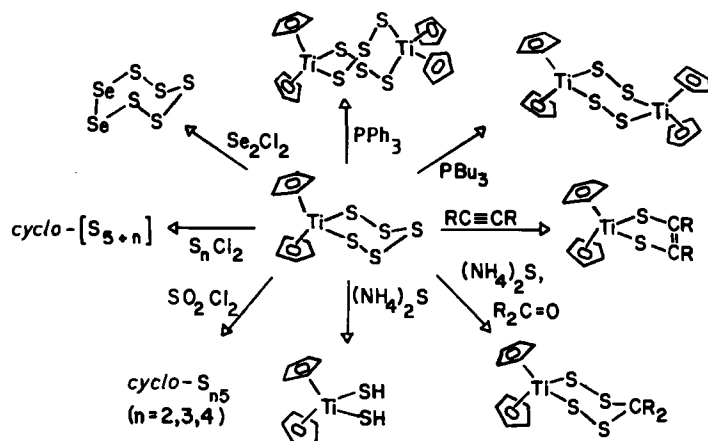
Polysulfide sind reaktive Liganden. Mechanistische Studien wurden hauptsächlich an kinetisch stabilen Komplexen, insbesondere von Titan, Molybdän und Platin, durchgeführt<sup>[80, 81, 85a]</sup>. Als Synthesebausteine wurden jedoch bisher nur Titanverbindungen eingesetzt.

#### 3.1. Bis(cyclopentadienyl)-pentasulfidotitan und verwandte Verbindungen

Die Chemie von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  ist ein umfangreiches Gebiet (Schema 6). Aufgrund der großen Affinität von Titan zu Sauerstoff wird der Pentasulfido-Ligand leicht durch den Oxoliganden ersetzt; noch wichtiger ist der Austausch gegen Halogenid-Ionen. Das war die Grundlage für die  $\text{S}_5$ -Transferreaktion von Schmidt et al., die *cyclo-S*<sub>6</sub> und -*S*<sub>7</sub> in hohen Ausbeuten lieferte<sup>[103]</sup>. Im Anschluß daran wurde  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  zu einem Standard-Reagens für die Synthese neuer Cyclopolsulfane<sup>[104–109]</sup>. Die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  mit Chlorsulfanen ist für die gezielte Synthese von Cyclopolsulfanen vorzüglich geeignet, da relativ wenige Produkte und kaum  $\text{S}_8$  gebildet werden. In der organischen Synthese gehören Organoubergangsmetall-Verbindungen längst zum Standardrepertoire an Reagentien; nur sehr selten werden sie bisher für die Herstellung von Hauptgruppenelement-Verbindungen herangezogen. Cyclopolsulfane können auch aus  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und KI oder durch Extraktion unterkühlter Schwefelschmelzen mit anschließender vorsichtiger fraktionierender Kristallisation erhalten werden. Dabei werden jedoch in erster Linie geradzahlige Schwefelringe wie  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_{12}$  und  $\text{S}_{18}$  und vor allem  $\text{S}_8$  erhalten<sup>[16]</sup>.

Erste Einblicke in den Mechanismus von Ligandtransfer-Reaktionen von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  wurden durch die Studien von Steudel et al.<sup>[5]</sup> erhalten. Die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ergibt *cyclo-S*<sub>10</sub> in guten Ausbeuten, einiges *cyclo-S*<sub>15</sub> und, je nach Zugabegeschwindigkeit, unterschiedliche Anteile an *cyclo-S*<sub>20</sub>. Die Zugabe von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zu einer sowohl  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$ - als auch *cyclo-S*<sub>7</sub>-haltigen Lösung liefert kein *cyclo-S*<sub>12</sub>, was die Vermutung nahelegt, daß an diesen Reaktionen keine Kupplung von Kleinring-Zwischenstufen wie *cyclo-S*<sub>5</sub> beteiligt ist. Weiteren Einblick in diese Reaktionen gewährt die Synthese von Heterocyclen aus  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$ . So reagiert es mit Oxaloylchlorid unter Bildung einer 14gliedrigen  $\text{C}_4\text{S}_{10}$ -Ringverbindung<sup>[105]</sup>. Die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  mit  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  ergibt zunächst *cyclo-1,2-Se*<sub>2</sub>*S*<sub>5</sub>, das über Raman-Spektren identifiziert wurde<sup>[107]</sup>. Dieses Selenosulfid geht, vermutlich über eine spirocyclische  $\text{Se}^{\text{IV}}$ -Spezies<sup>[108]</sup>, eine hochselektive Ringerweiterungsreaktion unter Bildung von *cyclo-1,2,3-Se*<sub>3</sub>*S*<sub>5</sub> als einem Se-reichen Hauptprodukt ein. Derartige Versuche sind ein wesentlicher Schritt auf dem Weg zur Aufklärung des Mechanismus der Grundreaktionen von Schwefel.

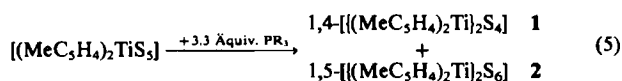
$[\text{Cp}_2\text{TiSe}_3]$  hat sich als nützliches Selentransfer-Reagens erwiesen, da es sich, wie seine Methyl-derivate, in einer Reihe organischer Solventien gut löst. Die violetten Lösungen sind thermisch stabil. Rotes Selen ist nur mäßig in einigen Solventien löslich. Mit  $[\text{Cp}_2\text{TiSe}_3]$  konnten folgende Selenverbindungen erhalten werden: 1,3-(*IB*)<sub>2</sub>*Se*<sub>3</sub>, *Bu*<sub>2</sub>*B*)<sub>2</sub>*Se*<sub>2</sub>,



Schema 6. Ausgewählte Reaktionen von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ , die das Potential dieser Verbindung für die Synthese neuartiger Titan-Komplexe und neuer cyclischer Schwefelverbindungen aufzeigen.

$[\text{Ir}(\text{Se}_2)(\text{dppe})_2]^+$ ,  $[\text{Cp}_2\text{TiSe}_2\text{C}_2\text{R}_2]$  ( $\text{R}_2 = (\text{CO}_2\text{Me})_2$ ;  $\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ;  $(\text{CF}_3)_2$ ),  $[\text{VSe}(\text{Porphyrin})]$  und  $\text{cyclo-Se}_7$  [9, 16, 109].

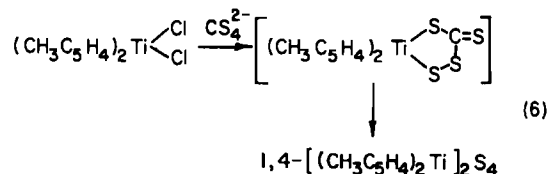
Der Mechanismus der klassischen Reaktion von elementarem Schwefel mit Nucleophilen wie Phosphanen wurde vor einigen Jahren von Bartlett et al. eingehend studiert<sup>[110]</sup>. Es handelt sich um Reaktionen zweiter Ordnung, was mit der nucleophilen Ringöffnung des  $\text{S}_8$ -Rings und der damit einhergehenden Bildung einer Thiophosphonium-Zwischenstufe in Einklang steht. Diese zerfällt in Phosphansulfid und ein nicht charakterisiertes, vermutlich labiles Cyclosulfan. Kenntnisse über diese klassische Reaktion liefern auch die Produkte der Umsetzung von Phosphanen mit  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ . Diese Reaktionen sind recht einfach, und es ist unwahrscheinlich, daß sie über eine direkte Koordination des Phosphans an Ti ablaufen. Die beiden Produkte der Entschwefelung von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$  sind unter den Reaktionsbedingungen nicht ineinander überführbar; der Typ der Produkte hängt deutlich von der Nucleophilie des eingesetzten Phosphans ab. Diese Befunde beleuchten einen interessanten Aspekt dieser Polysulfidotitan-Verbindungen: Die S-S-Bindungen zeigen normale Reaktivität, aber die M-S-Bindungen widerstehen dem Phosphanangriff. Die Produkte solcher Entschwefelungen sind Dimere des Typs 1,4- $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiS}_2]_2$ <sup>[111]</sup> und 1,5- $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiS}_3]_2$ <sup>[109]</sup> [Gl. (5)].



$\text{PR}_3$	Ausbeute 1 [%]	Ausbeute 2 [%]
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Spur	38
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	22	23
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	35	Spur
$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	43	Spur

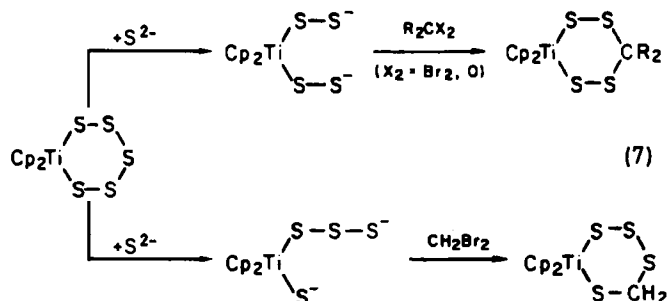
Diese Verbindungen könnten entweder über ionische (offenkettige) oder neutrale (Kleinring-)Zwischenstufen entstehen. Ionische Spezies sollten bereitwillig mit aktivierten Acetylenen reagieren; tatsächlich liefert die Zugabe von Phosphanen zu  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ - und Dimethylacetylen-dicarboxylat(DMAD)-haltigen Lösungen schon bei 0°C

Dihydrodithiol<sup>[111]</sup>. Während dieses Abfangexperiment mit ionischen Zwischenstufen in Einklang steht, deutet die nach der Perthiocarbonat-Methode in hoher Ausbeute verlaufende Bildung des  $\text{Ti}_2\text{S}_4$ -Rings darauf hin, daß neutrale gespannte Ringverbindungen auftreten, die dann dimerisieren<sup>[111]</sup> [Gl. (6)].



Verwandte Dimerisierungsreaktionen wurden bei der Entschwefelung von 1,2,3-Trithiaindan beobachtet, die 5,6,11,12-Tetrathiabenzocyclooctan liefert<sup>[112]</sup>, sowie bei der  $\text{SbCl}_5$ -induzierten Dimerisierung von  $\text{S}_6\text{O}$ , die zu 1,7- $\text{S}_{12}\text{O}_2$  führt<sup>[113]</sup>.

Schwefel-Anionen sind, wie Phosphane, sehr gute Thiophile. Obwohl  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$  aus Ammoniumpolysulfid herstellbar ist, wird es von Ammoniumsulfid schnell unter Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$  abgebaut<sup>[114]</sup>. Aus der Spaltung des  $\text{TiS}_3$ -Rings mit Sulfiden resultierende ionische Zwischenstufen können mit aliphatischen Ketonen zu Perthiolato-Komplexen abgefangen werden<sup>[115]</sup>. Zwei Regioisomere des Methylenderivats können aus Dibrommethan,  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$  und Ammoniumsulfid erhalten werden [Gl. (7)].



Während die Existenz des symmetrischen Isomers von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_4\text{CH}_2]$  über eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen werden konnte, wurde der Bau des anderen Isomers über NMR-Studien aufgeklärt; das Methylcyclopentadienyl-Derivat hat in diesem Fall keine Symmetrieebene.

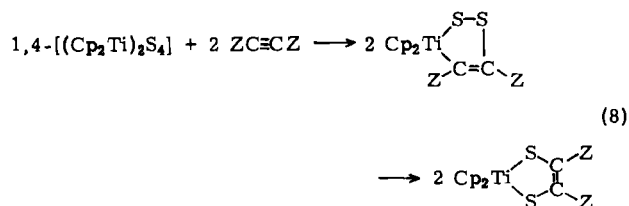
Da aus  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$  zahlreiche Schwefelringe erhalten werden können, sollten sich auch die Alkylidenbisperthiolate als nützliche Reagentien erweisen. Sie scheinen generell stabiler und gegenüber Sulfiden und Phosphanen weniger reaktiv zu sein als die  $\text{S}_5$ -Verbindungen.

Die Reaktion von Polysulfido- und Polyselenidotitan-Komplexen mit Acetylenen wurde detailliert untersucht<sup>[9, 111]</sup>. Dabei fand man folgendes:

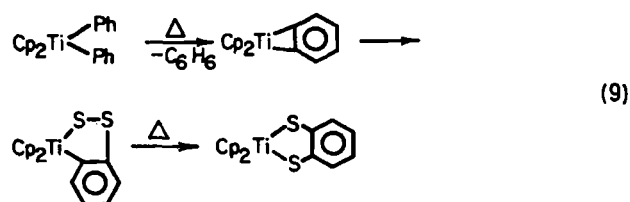
1. Nur aktivierte Acetylene nehmen an diesen Reaktionen teil, darunter DMAD, Hexafluorbutin und Methylpropiolat.
2. Die Selenido-Verbindungen reagieren schneller als die Sulfido-Verbindungen; die Reaktivität der Ringe nimmt mit abnehmendem E/M-Verhältnis zu (z. B. ist die  $\text{Ti}_2\text{S}_4$ -Verbindung sehr viel reaktiver als  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ ).

3. Die Reaktionen verlaufen assoziativ; die Reaktionsgeschwindigkeiten sind linear von der Konzentration sowohl des Acetylens als auch der Titanverbindung abhängig.

Diese Reaktionen verlaufen unter Farbumschlag von rot oder violett (Chalkogenidotitan-Verbindung) nach grün (Dihydrodithiole und -diselenole). Auf diesem Weg wurden die ersten Methoxycarbonyl-substituierten Dihydrodithiole hergestellt. Es scheint jetzt so, daß sich dieser Dihydrodithioltyp damit als der am besten zugängliche erweist. Der für die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$  mit Acetylen vorgeschlagene Mechanismus ist überraschend; er wurde anhand der Befunde kinetischer Studien an 1,4- $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{S}_4]$  formuliert. Dieser Komplex reagiert mit DMAD bei Raumtemperatur unter Bildung eines grünen Isomers des „normalen“ Dihydrodithiols<sup>[111]</sup> [Gl. (8)]; die Reaktion ist sowohl bezüglich der Titanverbindung als auch bezüglich des Acetylderivats erster Ordnung. Es existiert kein Hinweis auf eine vorgelagerte Dissoziation der  $[\text{Cp}_4\text{Ti}_2\text{S}_4]$ -Spezies in  $\text{Cp}_2\text{TiS}_2$ -Fragmente. Das strukturell charakterisierte Primärprodukt lagert sich in einer Reaktion erster Ordnung zum Folgeprodukt um.

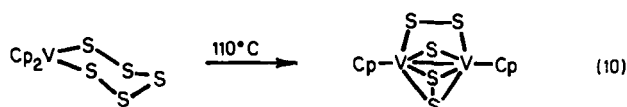


Ähnliche Intermediate wurden von Halbert et al.<sup>[116a]</sup> beobachtet, die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$  mit DMAD umsetzten, sowie von F. N. Tebbe, der die Schwefelinsertion in ein Titanocen-Dehydrobenzol-Addukt beobachtete<sup>[116b]</sup> [Gl. (9)].



Viele der „metall-unterstützten“ Dihydrodithiol-Synthesen laufen über ähnliche Insertionsmechanismen ab. Darüber hinaus könnte auch die Addition von Schwefel an Disulfide zu Tetrasulfiden diesen Mechanismus haben.

$[\text{Cp}_2\text{VS}_3]$  unterliegt leicht einer thermischen Umlagerung<sup>[117]</sup>, wobei der Zweikernkomplex  $[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{S}_5]$  entsteht. [Erhitzen von  $[\text{Cp}_2\text{VS}_3]$  in Toluol, 85% Ausbeute, Gl. (10).]



Die Selenverbindung verhält sich ähnlich. Die Strukturen beider Produkte wurden durch Röntgen-Kristallographie bestimmt. Es ist wahrscheinlich, daß diese Umwandlungen über Organochalkogen-Intermediate verlaufen.

Diese Vermutung wird durch Thermolysestudien an  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$  gestützt<sup>[118]</sup>. Eintägiges Erhitzen des Titankomplexes in siedendem Xylol und anschließende Gelchromatographie liefert eine Sulfidotitancluster-haltige schwarze Fraktion und eine rote Fraktion eines Isomers von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ . Während die rote Farbe dieses Isomers der seines Vorläufers (täuschend) ähnlich ist, ist sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entschieden komplexer. Die Röntgen-Strukturanalyse dieser Verbindung zeigt, daß ein Cyclopentadienyl-Fragment zu den Schwefelatomen gewandert ist (Abb. 24).

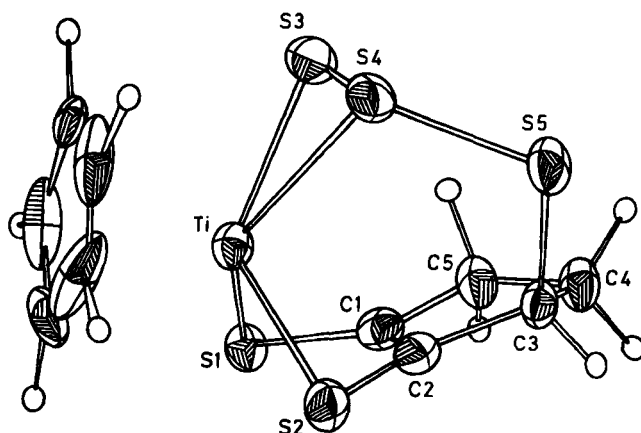


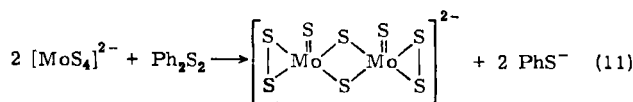
Abb. 24. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $\beta\text{-}[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{TiS}_3]$  im Kristall [118].

Mit dieser Umlagerung sind die Bildung von drei neuen C-S-Bindungen und die Wanderung zweier H-Atome verbunden. Der vierzählige  $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}_3$ -Ligand ist über ein  $\eta^2$ -Trisulfid und eine Dihydrodithiol-Struktur an Titan gebunden, wobei letztgenannte derart fehlgeordnet ist, daß sie  $\eta^4$ -koordiniert erscheint. Diese Umlagerung von  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$  liefert ein weiteres Beispiel für die Wanderung eines organischen Liganden vom Metall zum Schwefel.

### 3.2. Polysulfidomolybdän-Verbindungen

In der Molybdänchemie beobachtet man Reaktionen, bei denen sich  $\text{S}$ -,  $\text{S}_2$ - und  $\text{S}_4$ -Liganden ineinander umwandeln. Dabei findet ein Wechsel der formalen Oxidationsstufe von Molybdän statt. Dieser neuartige Typ von Redoxreaktion unterstreicht, daß der Oxidationsstufen-Formalismus für diese Verbindungen ungeeignet ist. Vielmehr wird eine enge elektronische Verwandtschaft der  $\text{S}_2$ - und  $\text{S}_4$ -Liganden nahegelegt.

Die Reaktion von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  mit organischen Disulfiden liefert das  $[\text{Mo}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ion zusammen mit zwei Äquivalenten der reduzierten Organoschwefelverbindung<sup>[14]</sup> [Gl. (11)].



Der Wechsel der formalen Oxidationsstufe in diesem und in verwandten Systemen kann Verwirrung stiften, und für „Buchführungszwecke“ sollte man diese Reaktion über eine Betrachtung des Valenzisomers von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$ ,

$[\text{Mo}(\text{S})_2(\text{S}_2)]^{2-}$  analysieren. Auf diese Weise ist die 2-Elektronenreduktion von  $(\text{PhS})_2$  gekoppelt mit der 2-Elektronenoxidation eines  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Paares.

Bei der Oxidation von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  mit schwefelreichen Verbindungen wie elementarem Schwefel oder Dibenzyltrisulfid erhält man das  $[\text{MoS}_9]^{2-}$ -Ion<sup>[32]</sup>. Ähnlich erzeugt die Reduktion von  $[\text{MoS}_9]^{2-}$  mit Thiolaten die reduzierte Spezies  $[\text{MoS}_4]^{2-}$ <sup>[36b]</sup>. Hier gehen wieder Knüpfung und Bruch von S–S-Bindungen sowie formaler Oxidationsstufenwechsel des Metall-Ions Hand in Hand. Über den Mechanismus dieser Reaktionen ist wenig bekannt; die Probleme sind nicht unerheblich. Beispielsweise liefert die Zugabe von  $\text{PPh}_4\text{Cl}$ -Lösungen zu  $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}_9]$ , das in Acetonitril gelöst ist, kristallines  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]$ . Genauso tritt die umgekehrte Reaktion auf, wenn Lösungen von  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  zu  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]$  gegeben werden<sup>[32b]</sup>.

Eine Reihe von Studien am  $[\text{MoS}_9]^{2-}$ -Ion wurde von *Coucouvanis* et al. durchgeführt.  $[\text{MoS}_9]^{2-}$  scheint bei Reaktionen mit Schwefelkohlenstoff, die unter Bildung von Perthiocarbonato-Komplexen verlaufen, als  $[\text{MoS}(\text{S}_2)_2]^{2-}$ -Quelle zu fungieren<sup>[119]</sup>. Bei diesen Reaktionen werden zwei Isomere von  $[\text{MoS}(\text{CS}_4)_2]^{2-}$  erhalten. Das Fehlen geeigneter Analysentechniken verhindert den weiteren Einblick in die Umlagerungen (Abb. 25).

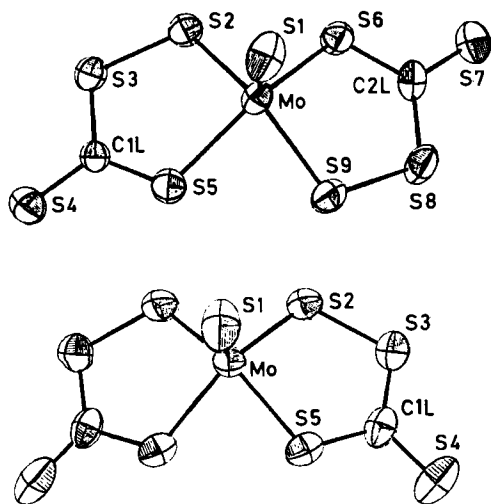
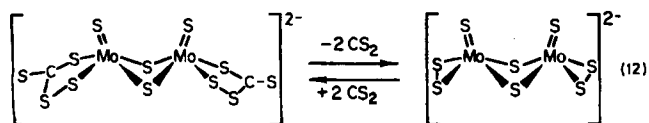


Abb. 25. Struktur zweier Isomere von  $[\text{MoS}(\text{CS}_4)_2]^{2-}$ , die bei der Reaktion von  $[\text{MoS}_9]^{2-}$  mit  $\text{CS}_2$  gebildet werden<sup>[38]</sup>.

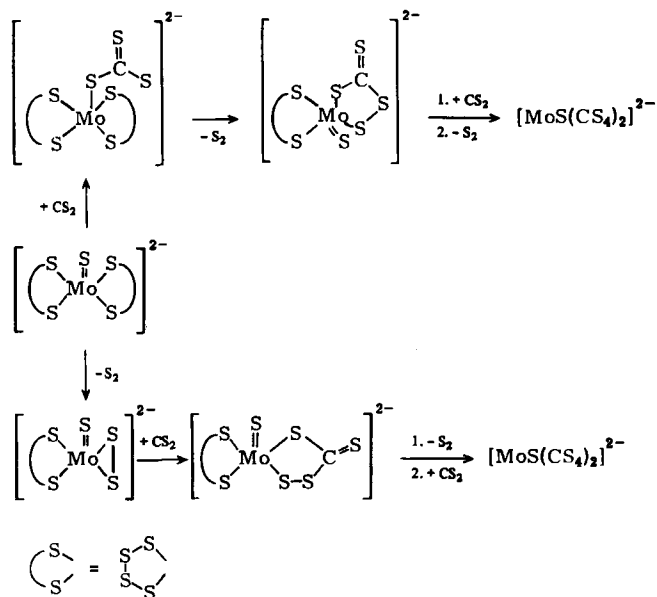
Bei diesen Reaktionen entsteht auch das Dimer  $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{CS}_4)_2]^{2-}$ , das im Vakuum unter Bildung der Bis(disulfido)-Verbindung  $[\text{Mo}_2\text{S}_8]^{2-}$  reversibel  $\text{CS}_2$  freisetzt [Gl. (12)].



Aus  $[\text{MoS}(\text{CS}_4)_2]^{2-}$  läßt sich in Lösung ebenfalls  $\text{CS}_2$  abspalten, wobei  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  gebildet wird<sup>[38]</sup>. Ob dies auch im festen Zustand gelingt, bleibt zu prüfen. Wie von *Coucouvanis* et al. gezeigt wurde, scheint diese  $\text{CS}_2$ -Addition eine gewisse Allgemeingültigkeit zu haben, da sie bei Polysulfido-Komplexen von Ni, Zn und Mn beobachtet wird<sup>[48]</sup>. Im Fall von Mangan wurde das Produkt,  $[\text{Mn}(\text{S}_6)(\text{CS}_4)]^{2-}$ ,

charakterisiert, das bei der Addition von  $\text{CS}_2$  an nur einen Polysulfido-Liganden gebildet wird.

$[\text{MoS}_9]^{2-}$  reagiert mit DMAD unter Bildung des trigonal-prismatischen  $[\text{Mo}(\text{dihydrodithiol})_3]^{2-}$ <sup>[120]</sup>.  $[\text{MoOS}_8]^{2-}$  bildet mit DMAD keinen Tris(dihydrodithiol)-Komplex, es reagiert auch nicht mit Schwefelkohlenstoff<sup>[38]</sup>. Diese Beobachtungen legen die Beteiligung des nucleophilen endständigen Thio-Liganden an den Additionsreaktionen nahe (Schema 7).



Schema 7. Zwei mögliche Wege für die Umwandlung von  $[\text{MoS}_9]^{2-}$  in  $[\text{MoS}(\text{CS}_4)_2]^{2-}$ .

Die Oxidation der Polysulfido-Chelatkomplexe wurde nicht im Detail studiert, und nur wenige Oxoderivate von *cyclo-S<sub>x</sub>* sind bekannt<sup>[113]</sup>. Bestimmte Dischwefelkomplexe sind unter Bildung von  $\text{S}_2\text{O}$ - oder  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplexen oxidierbar<sup>[121]</sup>. Kürzlich berichteten *Müller* et al. über die Struktur des  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplexes  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{O}_2)]$ . Kristalle dieser Verbindung werden erhalten, wenn Lösungen einfacher Thiomolybdate Sauerstoff ausgesetzt werden<sup>[122]</sup> (Abb. 26).

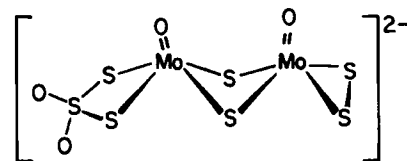


Abb. 26. Struktur des ersten Dithiosulfato-Komplexes  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{O}_2)]^{2-}$  [122].

Binäre Molybdänsulfide sind an verschiedenen Gleichgewichten beteiligt:  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  liefert mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  das Anion  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^-$  und geringe Anteile an  $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$ ; Zugabe von mehr Schwefel zu diesen Mischungen begünstigt den Zwei- auf Kosten des Dreikernkomplexes.  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  ergibt mit Mischungen von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  das  $[\text{MoS}_9]^{2-}$ -Ion als kristallines Salz<sup>[32b]</sup>.  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  reagiert mit Lösungen von  $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$  in Acetonitril zu kristallinem  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_4)_2]$ <sup>[38]</sup>. Diese wenigen Ergebnisse demonstrieren die Komplexität dieser Chemie und zeigen, daß

das Gegenion einen entscheidenden Einfluß auf die Struktur des kristallinen Produkts haben kann. Trotz der großen Zahl strukturell charakterisierter binärer Molybdänsulfide sind die in Lösung vorliegenden Gleichgewichte bisher kaum bekannt, weil geeignete Analysemethoden fehlen. Die  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Spektroskopie könnte sich zu einer nützlichen Untersuchungsmethode für derartige Systeme entwickeln.

#### 4. Schlußbemerkungen

In den letzten Jahren wurde das Gebiet der Polysulfido-Chelatliganden intensiv bearbeitet, und von den meisten Übergangsmetallen wurden stabile Verbindungen mit derartigen Liganden hergestellt. Sie haben unterschiedliche Größen und Bindungszustände. Von besonderem Interesse sind diese Komplexe aber aufgrund ihrer hohen Reaktivität. Mit diesem Forschungsgebiet beschäftigen sich Übergangsmetall- und Hauptgruppenelement-Chemiker gleichermaßen. Die einen fragen: „Wie entstehen Thio- und Disulfido-Liganden aus der Reaktion mit  $\text{S}_8$ ?“, die anderen nutzen die Komplexe für die gezielte Synthese von  $\text{S}_x$ -Ringen ( $x \neq 8$ ) und betrachten  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  als mechanistisches Modell für  $\text{S}_8$ . Metallpolysulfide sind vielversprechend als Synthesereagentien sowie als Vorläufer für neue Materialien<sup>[29]</sup> und Katalysatoren<sup>[123]</sup>.

Die Chemie der Übergangsmetallpolysulfide dürfte auch in Zukunft eine Fülle interessanter Probleme bieten. Die kürzlich gelungene Herstellung von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThS}_5]$ <sup>[102]</sup> könnte Ausgangspunkt für f-Element-Verbindungen sein. Die Polysulfide von Hauptgruppenelementen blieben noch weithin unangetastet<sup>[124]</sup>. Keine Polytellurido- und nur wenige Polyselenido-Komplexe sind bekannt. In Anbetracht der großen Strukturunterschiede zwischen  $(\text{NMe}_4)_2\text{Te}_5$ <sup>[125]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{Te}_5$ <sup>[126]</sup> könnten Polytellurido-Komplexe gänzlich neuartige Aspekte zeigen<sup>[129]</sup>. Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie sollte sich für die Strukturanalyse von Metallpolysele-niden als nützlich erweisen<sup>[112]</sup>; auf diesem Wege könnten schließlich einige der mechanistischen Fragen auf diesem Gebiet der Koordinationschemie geklärt werden.  $\text{S}-\text{N}$ <sup>[63, 127]</sup> und  $(\text{PR})_n$ <sup>[128]</sup> Chelatkomplexe sind seit einigen Jahren bekannt, sie waren aber kaum Gegenstand von Reaktivitätsstudien.

*Wir schulden vielen unserer Kollegen Dank, die uns Sonderdrucke und unveröffentlichte Manuskripte überließen. Herrn Dean Giolando danke ich für seine vielen fruchtbaren Kommentare. Unsere Forschung auf diesem Gebiet wurde großzügig von der National Science Foundation unterstützt.*

Eingegangen am 11. Januar 1985 [A 544]  
Übersetzt von Dr. Annette Schier, Garching

- [1] K. A. Hofmann, F. Höchtle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36 (1903) 3090.
- [2] a) A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245; b) A. Müller, W. Jaegermann, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2631.
- [3] E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 2548.
- [4] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632.
- [5] R. Steudel, R. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1775.
- [6] H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 272.

- [7] E. Samuel, G. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C17.
- [8] H. Köpf, B. Block, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1504.
- [9] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3947.
- [10] H. Köpf, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1509.
- [11] T. B. Rauchfuss, unveröffentlichte Synthese aus  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$  und  $\text{S}_8$ .
- [12] a) R. Ralea, C. Ungureanu, S. Cihodaru, *Rev. Roum. Chim.* 12 (1967) 861; b) C. Ungureanu, A. Ceca, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 1735.
- [13] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, unveröffentlicht.
- [14] a) E. F. Epstein, I. Bernal, *Chem. Commun.* 1970, 410; b) E. F. Epstein, I. Bernal, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 229.
- [15] E. G. Müller, J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) 91.
- [16] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* 102 (1983) 149, zit. Lit.; für eine Diskussion der entsprechenden Selenchemie siehe: R. Steudel, E.-M. Strauss, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 28 (1984) 135.
- [17] E. W. Abel, M. Booth, K. G. Orrell, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 75.
- [18] P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *Angew. Chem.* 94 (1982) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 384.
- [19] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5620.
- [20] B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3856, zit. Lit.
- [21] a) T. Chivers, *Nature (London)* 252 (1974) 32; b) T. Chivers in A. L. Rheingold (Hrsg.): *Homocyclic Rings, Chains, and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, New York 1977; c) T. Chivers, I. Drummond, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2525; d) *J. Chem. Soc. Rev.* 1973, 233.
- [22] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2781.
- [23] J. M. McCall, A. Shaver, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) C37.
- [24] J. A. Gladysz, Y. K. Wong, B. S. Jick, *Tetrahedron* 35 (1979) 2329.
- [25] H. Köpf, A. Wirl, W. Kahl, *Angew. Chem.* 83 (1971) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 137.
- [26] J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6416.
- [27] a) S. A. Koch, V. Chebolu, *Organometallics* 2 (1983) 350; b) S. Gamba-rotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 184.
- [28] P. M. Treichel, G. P. Werber, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1753.
- [29] A. Meerschaut, L. Guemas, R. Berger, J. Rouxel, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 1747; das analoge  $[\text{V}_2\text{Se}_4]$  wurde kürzlich beschrieben; S. Furuseth, B. Klewe, *Acta Chem. Scand. A* 38 (1984) 467.
- [30] a) A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 92 (1980) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 875; b) A. Müller, E. Diemann in A. Müller, E. Diemann (Hrsg.): *Transition Metal Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 221.
- [31] E. Diemann, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* 10 (1973) 79; siehe auch [39].
- [32] a) E. D. Simhon, N. C. Baenziger, M. Kanatzidis, M. Draganjac, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1218; b) M. Draganjac, E. D. Simhon, L. T. Chan, M. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3321.
- [33] a) A. Müller, W.-O. Nolte, B. Krebs, *Angew. Chem.* 90 (1978) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 279; b) *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2835; c) A. Müller, R. G. Bhattacharyya, W. Eltzner, N. Mohan, A. Neumann in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell (Hrsg.): *Proceedings of the 3rd International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum, Ann Arbor, MI, USA 1979, S. 59.
- [34] W.-H. Pan, M. A. Harmer, T. R. Halbert, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 459.
- [35] W. Clegg, G. Christou, C. D. Garner, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1562.
- [36] a) W. H. Pan, M. E. Leonowicz, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 672; b) E. I. Stiefel in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell (Hrsg.): *Proceedings of the 4th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum, Ann Arbor, MI, USA 1982, S. 56.
- [37] a) A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 535; b) A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, O. P. Cohen, J. M. Bennett, R. M. Kirchner, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 434.
- [38] M. Draganjac, *Ph. D. Thesis*, University of Iowa 1983.
- [39]  $[\text{MoOS}_3]^{2-}$  reagiert mit  $\text{S}_8$  zu  $[\text{MoO}(\text{S}_4)_2]^{2-}$  (Hauptprodukt) und  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_4)_2]^{2-}$  (Nebenprodukt): A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.
- [40] a) Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{MoS}_4]$ : H. D. Block, R. Allman, *Cryst. Struct. Commun.* 4 (1975) 53; b) Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{WS}_4]$ : B. R. Davis, I. Bernal, H. Köpf, *Angew. Chem.* 83 (1971) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 921.
- [41] a) H. Köpf, *Angew. Chem.* 81 (1969) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 375; b) H. Köpf, S. K. S. Hazari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 49; c) H. Köpf, W. Kahl, A. Wirl, *Angew. Chem.* 82 (1970) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 801.
- [42] C. E. Briant, M. J. Calhorda, T. S. A. Hor, N. D. Howells, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1325.

- [43] a) A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *Angew. Chem.* 91 (1979) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 168; b) A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, S. Sarkar, *ibid.* 94 (1982) 555 bzw. 21 (1982) 535; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1167; c) A. Müller, W. Eltzner, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *ibid.* 94 (1982) 555 bzw. 21 (1982) 536 bzw. 1982, 1177.
- [44] A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 884.
- [45] Eine ähnliche Chemie kann auch für  $[VS_4]^{3-}$  angenommen werden: siehe Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1985) 6731.
- [46] Y. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 775.
- [47] G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7621.
- [48] D. Coucouvanis, P. R. Patil, M. G. Kanatzidis, B. Detering, N. C. Baenziger, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 24.
- [49] M. Herberhold, D. Reiner, K. Ackermann, U. Thewalt, T. Debaeremaeker, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1199.
- [50] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6321.
- [51] a) D. Coucouvanis, D. Swenson, P. Stremple, N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3392; b) H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L11.
- [52] R. H. Holm, J. A. Ibers in W. Lovenberg (Hrsg.): *Iron-Sulfur Proteins, Vol. III*, Academic Press, New York 1977, S. 206.
- [53] a) D. Coucouvanis, N. C. Baenziger, E. D. Simhon, P. Stremple, D. Swenson, A. Kostikas, A. Simopoulos, V. Petrouleas, V. Papaefthymiou, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1730; b) D. Coucouvanis, P. Stremple, E. D. Simhon, D. Swenson, N. C. Baenziger, M. Draganjac, L. T. Chan, A. Simopoulos, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, V. Petrouleas, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 293.
- [54] a) R. H. Tieckelmann, H. C. Silvis, T. A. Kent, B. H. Huynh, J. V. Waszczak, B. K. Teo, B. A. Averill, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5550; b) D. Coucouvanis, N. C. Baenziger, E. D. Simhon, P. Stremple, D. Swenson, A. Kostikas, A. Simopoulos, V. Petrouleas, V. Papaefthymiou, *ibid.* 102 (1980) 1730; c) A. Müller, H.-G. Tölle, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 471 (1980) 115; d) A. Müller, R. Jostes, H.-G. Tölle, *Inorg. Chim. Acta* 46 (1980) L121; e) A. Müller, H. Bögge, H.-G. Tölle, R. Jostes, U. Schimanski, M. Dartmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 654; f) D. Coucouvanis, E. D. Simhon, P. Stremple, M. Ryan, D. Swenson, N. C. Baenziger, A. Simopoulos, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, V. Petrouleas, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 741.
- [55] R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 84.
- [56] J. A. Tossell, D. J. Vaughn, J. K. Burdett, *Phys. Chem. Miner.* 7 (1981) 177, zit. Lit.
- [57] M. A. El-Hinnawi, A. A. Aruffo, B. D. Santarsiero, R. McAlister, V. Schomaker, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1585.
- [58] a) G. J. Kubas, P. J. Vergamini, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2667; b) R. A. Schunn, C. J. Fritchie, Jr., C. T. Prewitt, *ibid.* 5 (1966) 892; c) C. H. Wei, G. R. Wilkes, P. M. Treichel, L. F. Dahl, *ibid.* 5 (1966) 900.
- [59] L. J. Maheu, L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6346, zit. Lit.
- [60] J. A. McCleverty in A. Müller, B. Krebs (Hrsg.): *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 5, Sulfur*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 311.
- [61] H. Werner, J. Gotz, *Organometallics* 2 (1983) 547, zit. Lit.
- [62] J. Gotz, A. L. Rheingold, H. Werner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 814.
- [63] H. Endres, E. Galantai, *Angew. Chem.* 92 (1980) 644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 653.
- [64] K. A. Hofmann, F. Höchtel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 245.
- [65] R. A. Krause, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 973.
- [66] R. A. Krause, A. W. Kozlowski, J. L. Cronin, *Inorg. Synth.* 21 (1982) 12.
- [67] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, *J. Catal.* 67 (1981) 430.
- [68] C. Burschka, K. Leonhard, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 464 (1980) 30.
- [69] Y. Wakatsuki, H. Iamazaki, *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) 393.
- [70] W. D. Bonds, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3413.
- [71] a) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 232; b) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, C. R. Sprinkle, K. W. West, R. L. Cohen, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3666; c) A. P. Ginsberg, J. H. Osborne, C. R. Sprinkle, *ibid.* 22 (1983) 254.
- [72] A. P. Ginsberg, J. H. Osborne, C. R. Sprinkle, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1781.
- [73] M. Schmidt, R. Holler, *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 763.
- [74] M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, M. C. VanDerveer, R. C. Haltwanger, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3064.
- [75] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107.
- [76] a) P. E. Jones, L. Katz, *Chem. Commun.* 1967, 842; b) *Acta Crystallogr. B25* (1969) 745.
- [77] M. Spangenberg, W. Bronger, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 482.
- [78] F. G. Riddell, R. D. Gillard, F. L. Wimmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 332.
- [79] R. D. Gillard, F. L. Wimmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 936.
- [80] M. Schmidt, G. G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 452 (1979) 112.
- [81] A. E. Wickenden, R. A. Krause, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 779.
- [82] D. Dudis, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3577.
- [83] C. E. Briant, G. R. Hughes, P. C. Minshall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C18.
- [84] J. Chatt, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1243.
- [85] a) B. Kreutzer, P. Kreutzer, W. Beck, *Z. Naturforsch. B27* (1972) 461; b) M. Schmidt, G. Hoffmann, *ibid.* 34 (1979) 451.
- [86] G. N. Schrauzer, V. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3221.
- [87] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1006; b)  $(NH_4)_2PdS_{11}$ : S. Haradem, J. L. Cronin, R. A. Krause, L. Katz, *Inorg. Chim. Acta* 25 (1977) 173.
- [88] C. Burschka, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 1511.
- [89] G. Gattow, O. Rosenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 332 (1964) 269.
- [90] A. Müller, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L187.
- [91] A. Müller, F.-W. Baumann, H. Bögge, M. Römer, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 632.
- [92] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, F.-W. Baumann, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L7.
- [93] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *29th IUPAC Congress, Köln 1983, Abstracts* S. 30.
- [94] P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 311.
- [95] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta B5* (1984) L39; eine  $cyclo-Au_4S_8$ -Verbindung wurde charakterisiert: J. P. Fackler, Jr., persönliche Mitteilung.
- [96] A. Müller, M. Römer, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Naturwissenschaften* 71 (1984) 43.
- [97] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 314.
- [98] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, D. Bergmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 348.
- [99] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246.
- [100] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Zimmermann, M. Römer, H. Bögge, M. Penk, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 90 (1984) L69.
- [101] A. Müller, J. Schimanski, U. Schimanski, *Angew. Chem.* 96 (1984) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 159.
- [102] D. A. Wroblewski, R. C. Ryan, T. B. Rauchfuss, A. P. Sattelberger, unveröffentlicht.
- [103] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632.
- [104] M. Schmidt, E. Wilhelm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1111.
- [105] H. W. Roesky, H. Zamankhan, J. W. Bats, H. Fuess, *Angew. Chem.* 92 (1980) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 125.
- [106] T. Sandow, J. Steidel, R. Steudel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 788; J. Steidel, R. Steudel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1312.
- [107] R. Laitinen, N. Rautenberg, J. Steidel, R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 116.
- [108] R. Steudel, E.-M. Strauss, *Angew. Chem.* 96 (1984) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 362.
- [109] Synthese von B-Se-Verbindungen mit  $[Cp_2TiSe_3]$ : W. Seibert, F. Riegel, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1012; Synthese von  $[VSe(Porphyrin)]$ -Verbindungen mit  $[Cp_2TiSe_3]$ : J. L. Poucet, R. Guillard, C. Goulon-Ginet, J. Goulon, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 583.
- [110] Eine frühe Übersicht über Mechanismen in der Schwefelchemie einschließlich der Arbeiten von Bartlett: R. E. Davis in A. Scott (Hrsg.): *Survey of Progress in Chemistry, Vol. II*, Academic Press, New York 1964, S. 189.
- [111] C. M. Bolinger, J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* 1 (1982) 223; D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, unveröffentlicht.
- [112] K. Rasheed, J. D. Warkentin, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4806.
- [113] a) R. Steudel, J. Steidel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 134; b) R. Steudel, T. Sandow, *ibid.* 90 (1978) 644 bzw. 17 (1978) 611; c) R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, *ibid.* 92 (1980) 313 bzw. 19 (1980) 325.
- [114] H. Köpf, M. Schmidt, *Angew. Chem.* 77 (1965) 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 953.
- [115] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* 3 (1984) 487.
- [116] a) T. R. Halbert, W.-H. Pan, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5476; b) F. N. Tebbe, persönliche Mitteilung.
- [117] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1551.
- [118] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6455.
- [119] D. Coucouvanis, M. Draganjac, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6820.
- [120] M. Draganjac, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 139.
- [121] G. Schmid, G. Ritter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 645; siehe auch M. Herberhold, B. Schmidkonz, M. L. Ziegler, T. Zahn, *ibid.* 97 (1985) 517 bzw. 24 (1985) 515.

- [122] A. Müller, U. Reinsch-Vogel, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* 94 (1982) 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 790.  
 [123] M. Rakowski DuBois, R. C. Haltiwanger, D. J. Miller, G. Glatzmaier, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5245.  
 [124] Diskussion von Te-S- und Te-Se-Ringen: R. J. Gillespie, W. Luk, E. Maharajh, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 892; [S<sub>7</sub>TeCl<sub>2</sub>]: J. Weiss, M. Pupp, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 3653.  
 [125] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1809.

- [126] P. Bottcher, V. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 39.  
 [127] a) F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C47; b) C. G. Marcel-lus, R. T. Oakley, A. W. Cordes, W. T. Pennington, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1451; c) F. Cecconi, G. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) C22.  
 [128] H. Köpf, R. Voigtländer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2731.  
 [129] Ein Komplex mit Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden wurde kürzlich beschrieben: R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* 97 (1985) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 433.

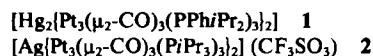
## ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

### Ein neuer Sandwich-Komplex-Typ aus Ag<sup>+</sup> und [Pt<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Von Alberto Albinati, Klaus-Hermann Dahmen, Antonio Togni und Luigi M. Venanzi\*

Von Gold sind zahlreiche homo- und heteronucleare Cluster bekannt<sup>[1]</sup>, nicht jedoch von Silber<sup>[2]</sup>. Briant et al.<sup>[3]</sup> berichteten kürzlich über einen AuPt-Cluster, in dem [Au{P(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>}]<sup>+</sup> die Pt<sub>3</sub>-Einheit [Pt<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>{P(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>}] überdacht<sup>[4]</sup>. Baugruppen vom Typ [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>L<sub>3</sub>] treten häufig bei Pt-Clustern auf<sup>[5]</sup>. Sie bilden Sandwich-Komplexe mit Hg oder Hg<sub>2</sub>, z. B. 1<sup>[6]</sup>. Uns gelang nun die Synthese des Sandwich-Komplexes 2, in dem Ag<sup>+</sup> zwei Pt<sub>3</sub>-Einheiten verknüpft.



Luftstabile, dunkelrote, prismatische Kristalle von 2<sup>[7]</sup> entstehen bei der Umsetzung von AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> mit [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Molverhältnis 1:1.2) in Dichlormethan in einer Ausbeute von 65%. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse besteht das Salz 2 aus diskreten Kationen und Anionen<sup>[8]</sup>. In den Kationen (Abb. 1) sind die beiden Pt<sub>3</sub>-Einheiten durch ein Ag<sup>+</sup>-Ion verknüpft, das auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt; die beiden Pt<sub>3</sub>-

Gruppen sind folglich gestaffelt. Die antiprismatische Struktur ist verzerrt, da der Abstand von Ag zu zwei Pt-Atomen eines Dreiecks kürzer ist (2.828(2) Å) als zum dritten (2.853(2) Å). Eine ähnliche Verzerrung wurde im Hg<sub>2</sub>Pt<sub>6</sub>-Cluster 1 beobachtet<sup>[6]</sup>. Innerhalb der beiden Pt<sub>3</sub>-Gruppen sind die Abstände nicht gleich; zwei sind länger als im freien Pt<sub>3</sub>-Cluster<sup>[4]</sup> und in 1<sup>[6]</sup>. Die CO-Liganden überbrücken je zwei Pt-Atome symmetrisch und sind leicht aus der Pt<sub>3</sub>-Ebene zum Silber-Ion hingeneigt, während die Phosphanliganden weggeneigt sind. Der größte Abstand der O- und P-Atome von dieser Ebene beträgt 0.8 bzw. 0.9 Å.

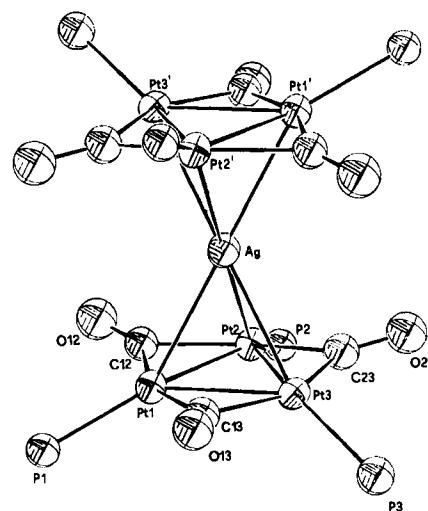


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Kations von 2 im Kristall [8]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag-Pt1 2.853(2), Ag-Pt2 2.825(2), Ag-Pt3 2.831(2), Pt1-Pt2 2.668(2), Pt1-Pt3 2.657(2), Pt2-Pt3 2.672(2), Mittelwert Pt-P 2.28(1), Mittelwert Pt-C 2.00(8); Pt1-Pt2-Pt3 59.68(5), Pt1-Pt3-Pt2 60.08(5), Pt2-Pt1-Pt3 60.24(5), Pt1-Ag-Pt2 56.05(3), Pt1-Ag-Pt3 55.74(3), Pt2-Ag-Pt3 56.38(3).

[\*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dipl.-Chem. K.-H. Dahmen  
 Laboratorium für Anorganische Chemie der  
 Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum  
 Universitätstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. Dr. A. Albinati, Dr. A. Togni  
 Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Milano  
 Viale Abruzzi 42, I-20131 Milano (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (K.-H. D. und L. M. V.) sowie vom MPI und CNR (Italien) (A. A. und A. T.) unterstützt.

Die <sup>31</sup>P- und <sup>195</sup>Pt-NMR-Daten sind mit dieser Struktur in Einklang, wenn man annimmt, daß die Pt<sub>3</sub>-Ringe schnell rotieren. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten<sup>[9]</sup> liegen im erwarteten Bereich<sup>[10]</sup>. Das IR-Spektrum zeigt drei Banden im Carbonylbereich<sup>[11]</sup>.

Sandwich-Komplexe wie 2 können mit zahlreichen Phosphanen, z. B. PPh<sub>2</sub>, erhalten werden, und Cluster vom Typ [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>L<sub>3</sub>] reagieren auch mit anderen Metall-Ionen, z. B. Cu<sup>+</sup> und Cd<sup>2+</sup>, zu analogen Komplexen<sup>[12]</sup>.