

# Synthese, Struktur und Reaktivität schwefelreicher Cyclopentadienylübergangsmetallkomplexe: Schwefelchemie aus metallorganischer Sicht

Von Joachim Wachter\*

Metall-Schwefel-Zentren sind für die Aktivität von Metalloproteinen in der enzymatischen Katalyse und von Metallsulfiden als heterogenen Katalysatoren von großer Bedeutung. Die systematische Suche nach M-S-Modellverbindungen führte zur Entdeckung einer interessanten und originellen Strukturchemie, die aus den vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten von Schwefel liganden folgt. Der vorliegende Beitrag möchte als neue Betrachtungsweise der Schwefelchemie die aus metallorganischer Sicht vorstellen. Reaktive Cyclopentadienylübergangsmetallkomplexfragmente nehmen elementaren Schwefel unter Bildung mehrkerniger schwefelreicher Komplexe auf, die Mono-, Di- und Polysulfidoliganden, auch in kombinierter Form, enthalten können. Neben einfachen und rationellen Synthesen, die von Cyclopentadienylcarbonyl- und -hydridokomplexen ausgehen, wird die vielseitige Strukturchemie der gebildeten Komplexe und deren Reaktivität gegenüber organischen, anorganischen und metallorganischen Verbindungen erörtert. Letztere äußert sich in zahlreichen metall- und ligandenzentrierten Reaktionen. Vergleichend berücksichtigt wird auch die weit weniger umfangreiche Komplexchemie der übrigen Chalcogene (O, Se, Te).

## 1. Einleitung

Die Chemie löslicher Übergangsmetallsulfide ist ein schier unerschöpfliches Betätigungsgebiet. Ob es um die Stabilisierung von ungewöhnlichen Bindungssystemen oder um molekulare Modellverbindungen geht, immer beeindrucken die immensen Variationsmöglichkeiten, die Schwefel als Komplexliganden auszeichnen.

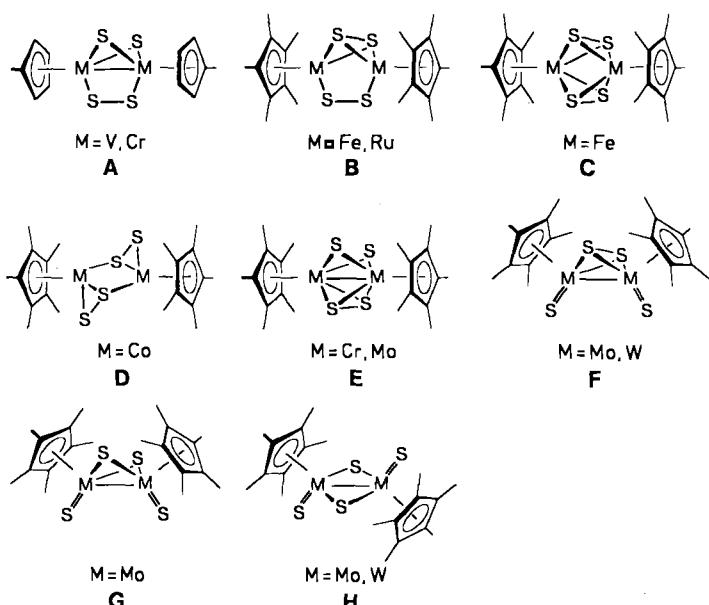
Metall-Schwefel-Komplexe interessieren beispielsweise im Hinblick auf die Wirkungsweise und Struktur von Enzymen. Das bislang ungelöste Problem der Struktur des aktiven Zentrums von Nitrogenase, dem Enzymsystem, das die Umwandlung von Luftstickstoff in Ammoniak katalysiert, sei als Beispiel für die Schwierigkeiten genannt, aus indirekten Methoden gewonnene Strukturinformationen in möglichst „passende“ Modellkomplexe zu „übersetzen“<sup>[1]</sup>.

Metallsulfide spielen auch eine Rolle bei der Entschwefelung fossiler Brennstoffe durch Hydrierung (z. B. Hydrodesulfurierung, HDS)<sup>[2]</sup>. Der Zwang zur wirtschaftlichen Optimierung und zur umweltfreundlichen Nutzung schwefelhaltiger Ressourcen erfordert Grundlagenforschung an löslichen Modellen der heterogenen Metallsulfidooberflächen, an denen die eigentlichen Prozesse ablaufen.

Der aus den genannten Beispielen resultierende Bedarf an einfachen Modellverbindungen in Form löslicher Übergangsmetallsulfide, aber auch das Streben, mehr über die Koordinationschemie des Schwefels zu erfahren, schlügen sich bisher in Zusammenfassungen über Komplexe mit Mono-<sup>[3]</sup>, Di-<sup>[4]</sup> und Polysulfidoliganden<sup>[5]</sup> nieder. Ausgehend von diesen Untersuchungen wurde in den letzten Jahren mit den mehrkernigen schwefelreichen Cyclopentadienylübergangsmetallkomplexen ein neues Arbeitsgebiet erschlossen. Durch Anlagerung von elementarem Schwefel an reaktive Cyclopentadienylmetallkomplexfragmente und Fragmentierung der meist nicht faßbaren Primärprodukte werden vor-

wiegend Zweikernkomplexe gebildet. Die Vorteile dieser Chemie sind meist übersichtliche Synthesen, die gute Löslichkeit der Produkte und deren Eignung für Folgereaktionen. Der Einsatz von Cyclopentadienylcarbonylkomplexen ermöglicht sogar in manchen Fällen die spektroskopische Beobachtung und die Isolierung von Zwischenstufen, die Aufschluß über den Abbau des S<sub>8</sub>-Rings geben können.

Wie bereits in einer früheren Übersicht über die Strukturen zweikerniger schwefelreicher Cyclopentadienylkomplexe ausgeführt<sup>[6]</sup>, variiert deren Schwefel:Metall-Verhältnis von 1:2 bis 10:2. Allein für die relativ einfache Zusammensetzung



Schema 1. Beispiele für mögliche Strukturtypen A-H von [Cp<sub>2</sub>\*M<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]-Komplexen.

[\*] Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, werden folgende Abkürzungen für die in allen Fällen η<sup>5</sup>-gebundenen Cyclopentadienylliganden verwendet: Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, Cp' = MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, Cp<sup>(\*)</sup> = beliebig substituiertes Cyclopentadienyl.

[\*] Dr. J. Wachter  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

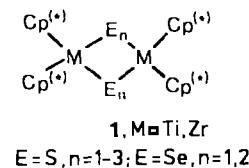
zung  $[Cp_2^{(*)}M_2S_4]^{(*)}$  konnten bisher acht Strukturtypen nachgewiesen werden (Schema 1). Es liegt daher nahe, die Hintergründe von Bildungsweise, Struktur und Reaktivität all dieser Komplexe in Abhängigkeit vom Zentralmetall und von den Substituenten im  $Cp^{(*)}$ -Liganden aufzuklären und vergleichend zu erfassen.

Immer noch relativ klein ist die Zahl analoger Se- und Te-Komplexe, jedoch ermöglichen die nunmehr vorliegenden Ergebnisse erstmals einen Vergleich der Reaktivitäten der Chalcogene gegenüber einem bestimmten  $CpM$ -Fragment. Eine Sonderstellung nimmt Sauerstoff ein, von dem bereits eine umfangreiche V- und Re-Komplexchemie existiert<sup>[7]</sup>; dennoch scheint die Diskussion struktureller Besonderheiten seiner Komplexe im Vergleich zu den Komplexen seiner höheren Homologen reizvoll.

## 2. Synthesen und Strukturen

### 2.1. Cyclopentadienylsulfide und -selenide der elektronenarmen Übergangsmetalle

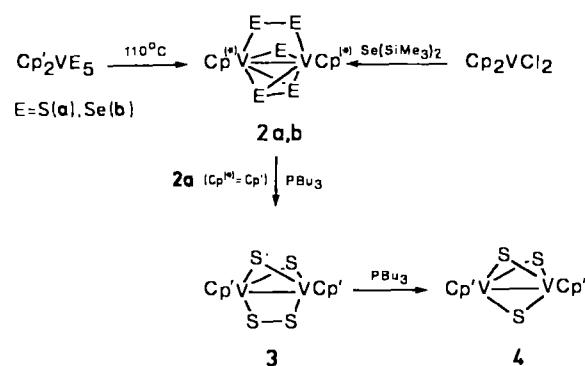
Charakteristisch für die Komplexe von Metallen der vierten Nebengruppe sind Ringe mit einer geraden Zahl von Gliedern, die zwei nicht direkt wechselwirkende  $Cp_2^{(*)}M$ -Fragmente enthalten (**1**). Ti-Komplexe **1** sind beispielsweise durch die Entschwefelung von  $Cp_2^{(*)}TiS_5$  mit  $PR_3$  (die Zahl



$n$  der Chalcogenbrückenglieder in **1** hängt von der Nucleophilie des Phosphans ab)<sup>[8]</sup> oder durch die Reaktion von  $Cp_2^{(*)}TiCl_2$  mit  $Li_2Se_2$  ( $n = 2$ )<sup>[9]</sup> zugänglich. Carbonyl-Derivate wie  $Cp_2^{(*)}Ti(CO)_2$  liefern mit  $H_2S$ <sup>[10]</sup> oder  $H_2Se$ <sup>[11]</sup> kinetisch labile Zweikernkomplexe **1** ( $n = 1$ ), die bei höherer Temperatur zu symmetrisch gebauten Clustern, z. B.  $[Cp_4Ti_4Se_4]$ , weiterreagieren. Weniger geruchsintensiv und toxisch ist der Zugang zu Zr-Komplexen **1** über die Reaktion von in situ erzeugtem  $Cp_2^{(*)}Zr$  mit elementarem S oder Se<sup>[12]</sup>. Zwei unterschiedliche Chalcogenbrücken liegen in  $[Cp_4Hf_2(\mu-O)(\mu-Se_4)]$  vor<sup>[13]</sup>, der einzigen bisher bekannten

zweikernigen Hafniumverbindung. Sie bildet sich aus  $Cp_2HfSe_5$  durch Stehenlassen an Luft.

Strukturell grundverschieden von den Zweikernkomplexen **1** sind die schwefelreichen Vanadiumkomplexe  $[Cp_2^{(*)}V_2E_n]$  **2–4** ( $E=S, Se; n=3–5$ ). Die diamagnetischen Verbindungen **2** lassen sich entweder durch Thermolyse von  $Cp_2VE_5$ <sup>[14, 15]</sup> oder durch Enthalogenierung von  $Cp_2VCl_2$  mit  $Se(SiMe_3)_2$ <sup>[16]</sup> herstellen. Da diese Reaktionen unter Eliminierung je eines  $Cp^{(*)}$ -Liganden pro Metallatom verlaufen, tritt ein Elektronenmangel auf, dem drei unterschiedliche Chalcogenbrücken sowie Metall-Metall-Wechselwirkungen ( $d_{V-V} = 2.66–2.77 \text{ \AA}$ ) entgegenwirken. Ein interessantes und vor allem bei Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung  $[Cp_2^{(*)}M_2S_n]$  ( $n = \geq 4$ ) stets wiederkehrendes Phänomen ist die Stabilisierung ungewöhnlicher Elektronenkonfigurationen am Metall durch  $M-E-d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkungen<sup>[\*]</sup>. Eine derartige Stabilisierung mag auch die Triebkraft für die ungewöhnliche Schwefelabstraktion aus **2a** ( $Cp^{(*)} = Cp'$ ) durch  $PBu_3$  unter Bildung der 26e-Komplexe **3**<sup>[18]</sup> und **4**<sup>[17]</sup> sein. Aufgrund der sehr kurzen V-S-Abstände ( $d_{V-S} = 2.23 \text{ \AA}$ ) für alle S-Atome wurde eine alternative Betrachtungsweise des Gesamtbindingssystems von **3** und **4** mit 34 Valenzelektronen vorgeschlagen<sup>[18]</sup>.



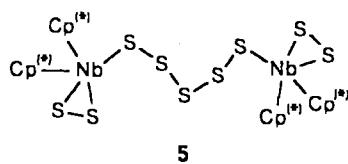
Die bisher bekannten schwefelreichen  $CpNb$ -Zweikernkomplexe lassen eher Ähnlichkeiten zu Ti- als zu V-Komplexen vermuten. So gehört  $[Cp_4Nb_2S_2]$ <sup>[19]</sup> trotz schwacher Nb-Nb-Wechselwirkungen ( $d_{Nb-Nb} = 3.23 \text{ \AA}$ ) im Prinzip

[\*] Bei einer ladungsneutralen Elektronenverteilung tragen die Chalcogenliganden zur Valenzelektronenbilanz von **2** mit  $2(\mu-E) + 2(\mu,\eta^1-E_2) + 6$  Elektronen ( $\mu,\eta^1-E_2$ ) bei, was zusammen mit den  $2 \times 10$  Elektronen der  $Cp^{(*)}V$ -Einheiten 30 Valenzelektronen ergibt [3,4]. Die alternative Betrachtungsweise mit  $\mu-E^{2\ominus}$ ,  $\mu,\eta^1-E_2^{2\ominus}$  und  $\mu,\eta^2-E_2^{2\ominus}$ -Liganden (4+4+8) sowie zwei  $V^{4\oplus}$ -Zentren führt zum gleichen Ergebnis.



*Joachim Wachter, geboren 1945 in Böhmen und aufgewachsen in Riedenburg (Bayern), studierte Chemie bis zum Diplom an der Universität München und promovierte 1976 bei Prof. Dr. H. Brunner an der Universität Regensburg. 1978/79 verbrachte er ein Postdoc-Jahr bei Prof. J. G. Riess in Nizza. Seit 1977 ist er als Akademischer Oberrat an der Universität Regensburg tätig. Seine Arbeitsgebiete sind Organometallchalcogenkomplexe und Metall-Metall-Mehrfachbindungen.*

zum Verbindungstyp 1. Ein Gemisch an höchstwahrscheinlich sehr ähnlichen Polysulfidokomplexen bildet sich bei der Umsetzung von  $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3$  mit  $\text{S}_8$ . Die Struktur von **5**, in dem zwei  $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}(\eta^2\text{-S}_2)$ -Einheiten durch eine  $\text{S}_5$ -Kette verknüpft sind, folgt aus einer Röntgenstruktur-



analyse<sup>[20]</sup>. Das Gemisch an Polysulfidokomplexen lässt sich, bedingt durch die vielen S-S-Bindungen, in Toluol bei 100°C in drei schwefelärmere Dreikerncluster überführen, von denen bis jetzt **6** und **7** strukturell vollkommen charakterisiert werden konnten (Abb. 1). Das Nb-S-Gerüst von **6**

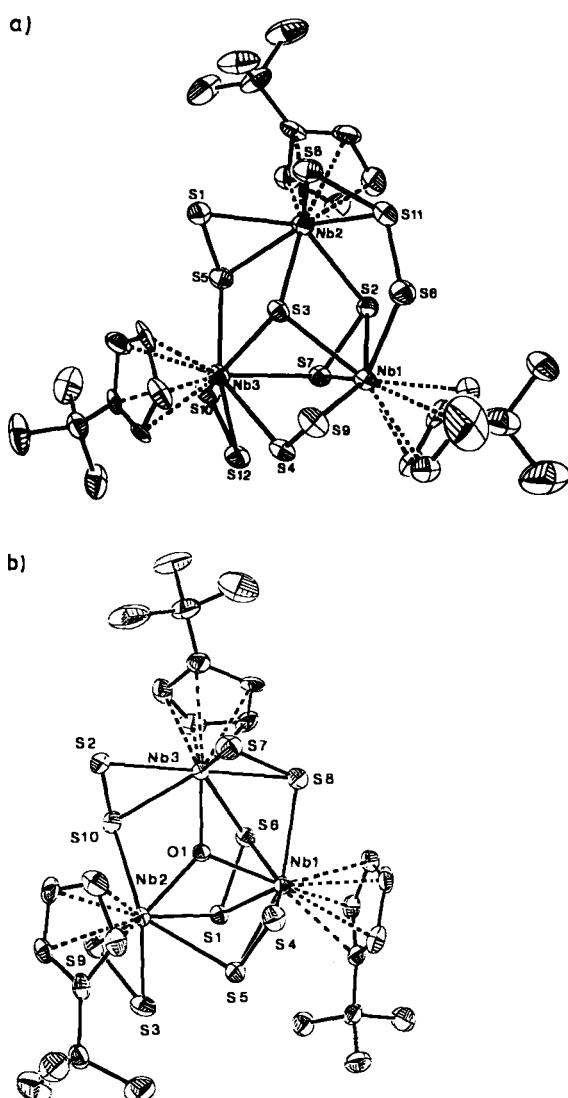
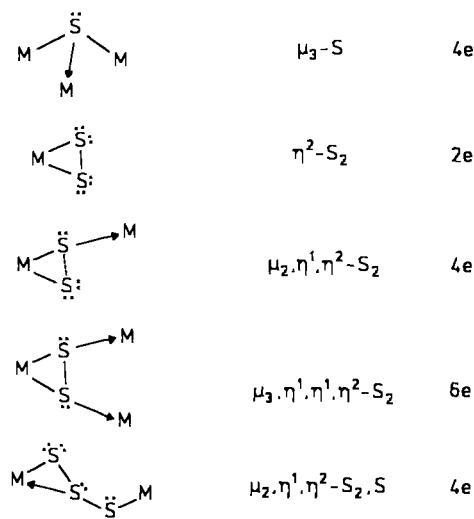


Abb. 1. a) Struktur von  $[(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_3\text{Nb}_3\text{S}_{12}]$  **6** im Kristall. Der  $\text{S}_2$ -Ligand S4–S9 ist  $\eta^2$  an Nb1 gebunden. b) Struktur von  $[(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_3\text{Nb}_3\text{S}_{10}\text{O}]$  **7** im Kristall.

weist nicht weniger als fünf Ligandentypen auf (Schema 2)<sup>[20]</sup>. Kernstück des Moleküls (Abb. 1 a) ist ein stark abgeflachtes  $\text{Nb}_3\text{S}$ -Tetraeder, dessen Grundfläche eine  $\mu_3\text{-S}_2$ -

Brücke überspannt. Zwei Nb-Nb-Kanten werden von  $\eta^1, \eta^2\text{-S}_2$ -Liganden, die Nb1-Nb2-Kante dagegen von einem  $\eta^1, \eta^2\text{-S}_3$ -Liganden überbrückt. Die Koordinationssphäre von Nb3 wird durch einen terminalen  $\eta^2\text{-S}_2$ -Liganden vervollständigt.



Schema 2. Überblick über die in **6** vorhandenen Schwefeligandentypen mit Angabe ihrer Bindungsweise und der Zahl der Elektronen, die sie – als neutral angenommen – in die Bindungen einbringen.

Die Struktur von **7** (Abb. 1 b), das auch direkt aus **6** durch längeres Erhitzen in Toluol erhalten werden kann, ist eng mit der von **6** verwandt. An der Spitze des zentralen Tetraeders befindet sich nunmehr jedoch ein O-Atom, und statt des  $\text{S}_3$ -Liganden ist nur noch ein  $\eta^1, \eta^2\text{-S}_2$ -Ligand vorhanden. Elektronische Konsequenzen hat diese Veränderung keine, und der Vergleich von **6** und **7** lässt in der gleichsinnigen Orientierung der Spitzen der kantenüberbrückenden  $\eta^1, \eta^2\text{-S}_2$ -Liganden (in Richtung Tetraederspitze) ein erstes Ordnungsprinzip erkennen. Damit unterscheiden sich die Verbindungen **6** und **7** in bemerkenswerter Weise von den schwefelverbrückten Clustern, die aus  $\text{CpMHal}_4$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  entstehen, allerdings noch halogenhaltig sind<sup>[16]</sup>.

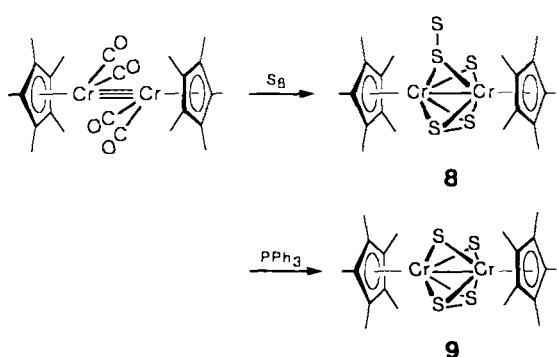
Nur sporadisch untersucht wurde bisher die Schwefelung von Cp-Carbonyl-Nb-Komplexen, obwohl sich dieser Zugang zu schwefelreichen Cyclopentadienylkomplexen vor allem bei den späteren Nebengruppenelementen als sehr erfolgreich erwiesen hat. Die Reaktion von  $[\text{CpNb}(\text{CO})_3(\text{thf})]$  mit  $\text{S}_8$  ergab einen CO-freien Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Cp}_2\text{Nb}_2\text{S}_5]$ , der strukturremisch bisher jedoch nicht charakterisiert werden konnte<sup>[21]</sup>. Zu klären bleibt auch noch, ob die aus  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{CH}_3\text{SH}$  und  $[\text{CpNb}(\text{CO})_3(\text{thf})]$  gebildeten Komplexe  $[(\text{CpNb}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-S})_n]$  ( $n = 2, 3$ ) Zwischenstufen auf dem Weg zu CO-ärmeren Komplexen mit höherem Schwefelgehalt sind<sup>[21]</sup>.

## 2.2. Zweikernige Cyclopentadienylchalcogenide der Chrom-Triade

### 2.2.1. Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2\text{S}_n]$ ( $n = 4, 5$ )

Aufgrund der Reaktivität ihrer M-M-Dreifachbindung sind die Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2]^2$  generell bestens als Aus-

gangsverbindungen für die Synthese von schwefelreichen Zweikernkomplexen der Cr-Triade geeignet. So erhält man aus  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  und  $\text{S}_8$  den Komplex **8**<sup>[22]</sup>, der mit  $\text{PPh}_3$  unter Schwefeleliminierung **9** ergibt<sup>[23]</sup>. Die Komplexe **8** und **9** sind isoelektronisch (je 32 Valenzelektronen) und haben



eine ähnliche, an die Bauweise von Tripeldeckerverbindungen erinnernde Struktur<sup>[22, 24]</sup>, in der alle Brückenliganden in einer Ebene senkrecht zum Cr-Cr-Vektor und parallel zu den  $\text{Cp}^*$ -Ringen liegen. Als Besonderheit enthält **8** eine  $\eta^1$ - $\text{S}_2$ -Brücke, d. h. einen  $\text{S}_2$ -Liganden, der nur über ein S-Atom an die beiden Cr-Atome koordiniert ist (Abb. 2). Die Tatsache, daß  $\text{S}5$  zum  $\eta^2$ - $\text{S}_2$ -Liganden hin orientiert ist und nicht

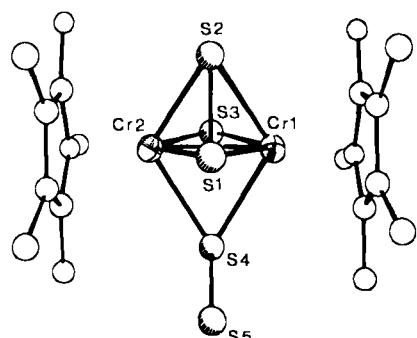
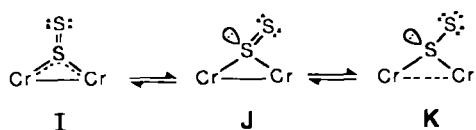


Abb. 2. Struktur von **8** im Kristall.

in der Cr1-Cr2-S4-Ebene liegt, ist mit der Annahme eines 2e-Donors in Einklang (Schema 3, **J** und **K**) und nicht mit der valenztautomeren Struktur **I**, in der der  $\eta^1$ - $\text{S}_2$ -Ligand ein 4e-Donor wäre. Dagegen hat das SO-Homologe  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2(\mu\text{-SO})]$  die **I** entsprechende Struktur<sup>[25]</sup>. Ei-

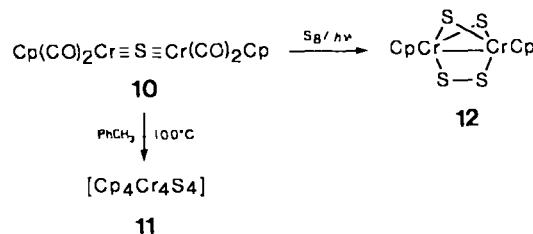


Schema 3. Mögliche Valenztautomerie des  $\mu, \eta^1$ - $\text{S}_2$ -Liganden von **8**.

ne Beteiligung der Grenzstruktur **K** erklärt die relativ lange S-S-Bindung (2.101 Å) und die höhere Nucleophilie des endständigen Schwefelatoms<sup>[23, 24]</sup>. Die Bildung des  $\eta^1$ - $\text{S}_2$ -Liganden ist überraschend, da er sich elektronisch nicht von einem  $\mu$ -S-Liganden unterscheidet.

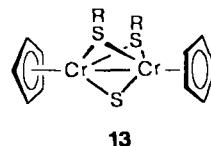
Völlig anders verläuft die Reaktion von  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  mit  $\text{S}_8$ , da hier eine leicht spaltbare Cr-Cr-Einfachbindung den

Einschub von Schwefel ermöglicht. Anders als bei den Dimeren der Fe-Triade (siehe beispielsweise 36 und 41 in Abschnitt 2.4) werden beim Cr-Dimer maximal  $\text{S}_2$ -Einheiten in die M-M-Bindung eingeschoben und lediglich zwei CO-Liganden substituiert<sup>[26]</sup>. Als Hauptprodukt entsteht der Komplex **10** mit einem nahezu linearen  $\text{Cr}-\text{Cr}-\text{Mehrfachbindungssystem}$ <sup>[27]</sup>. Dieser kondensiert thermisch unter CO-Abspaltung zum 60e-Pseudocuban **11**, photochemisch lässt er sich dagegen in Gegenwart von Schwefel zu **12** umsetzen<sup>[28]</sup>. **12** weist den gleichen Ligandenatz wie der Vana-



diumkomplex **3** (Strukturtyp A in Schema 1) auf und steht über eine Rotation der  $\text{S}_2$ -Brücke um 90° mit **9** (Strukturtyp E) in Beziehung (im Gegensatz zu den analog gebauten Mo-Sulfiden (siehe Abschnitt 2.2.2) sind **9** und **12** konfigurationsstabil). Obwohl sich die beiden Komplexe in der Gesamtelektronenbilanz um vier Elektronen unterscheiden, ist ihr magnetisches Verhalten sehr ähnlich.

Denkbar wäre auch die Existenz der noch schwefelärmeren Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\mu, \eta^2-\text{S}_2)(\mu\text{-S})]$ . Der hierzu isoelektronische Dithiolatokomplex **13** konnte mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  bereits

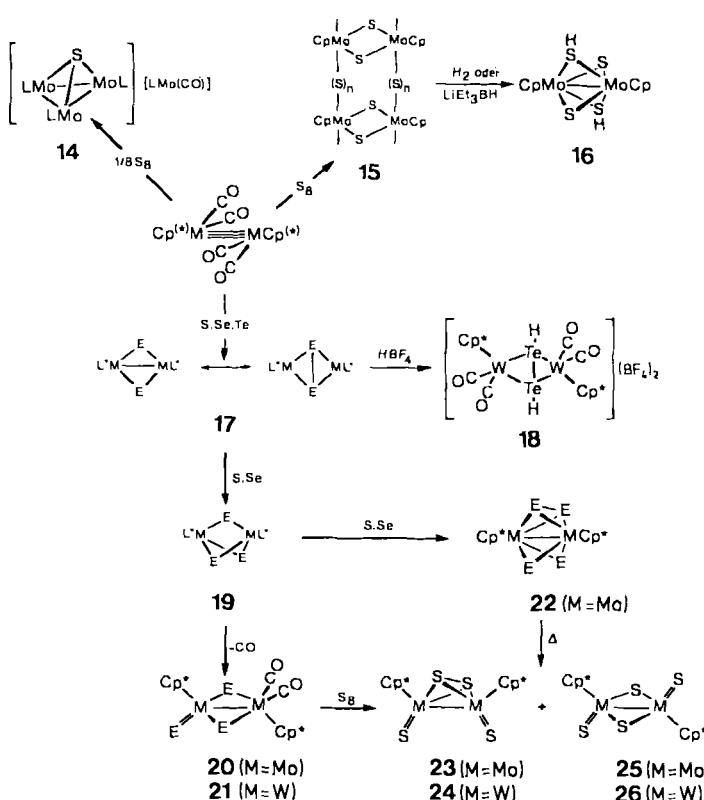


synthetisiert werden. Er ist antiferromagnetisch und wurde bereits zur Synthese zahlreicher S-verbrückter Cluster eingesetzt<sup>[29]</sup>.

## 2.2.2. Cyclopentadienylsulfide und -selenide von Mo und W

Da die M-M-Dreifachbindung in  $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]_2$  für  $\text{M} = \text{Mo}$  und  $\text{W}$  reaktiver ist als für  $\text{M} = \text{Cr}$ <sup>[30]</sup>, fällt die „Ernte“ an schwefelhaltigen Produkten bei Umsetzungen von  $\text{S}_8$  mit den Mo- und W-Komplexen naturgemäß reicher aus. Darüber hinaus lassen sich auch Se- und Te-haltige Verbindungen herstellen. Soweit bisher erkennbar, sind die Reaktivitäten von S und Se ähnlich, während die von Te deutlich schwächer ist. Besonders auffällig ist die Steuerung des Reaktionsverlaufs durch den  $\text{Cp}^{(*)}$ -Liganden (Schema 4), wobei vor allem sterische Effekte maßgeblich sein dürften.

$[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  reagiert mit Schwefel im Unterschub zu **14**, dessen Kation ein  $\text{Mo}_3\text{S}$ -Tetraeder enthält<sup>[31]</sup>. Mit Schwefel im Überschub entsteht dagegen die unlösliche Verbindung **15**<sup>[31–33]</sup>. Die Formulierung von **15** als Polymer erscheint gerechtfertigt, da es unter milden Bedingungen mit  $\text{H}_2$ <sup>[34]</sup> oder  $\text{LiEt}_3\text{BH}$ <sup>[35]</sup> in den löslichen Hydrogensulfidokomplex **16** umgewandelt werden kann.



Schema 4. Überblick über die Reaktionen der Chalcogene S, Se und Te mit  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{L} = \text{Cp}(\text{CO})_2, \text{L}' = \text{Cp}^*(\text{CO})_2$ ). 19–22 a, E = S; b, E = Se. Röntgenstrukturanalytisch gesicherte Komplexe sind fett gezeichnet.

Wie das Auftreten der kinetisch labilen Di- und Trichalco- genprodukte 17 bzw. 19 bei der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit kondensiertem Schwefel- oder Selendampf bei tiefen Temperaturen belegt, werden die Chalcogenfragmente stufenweise an die  $\text{M} \equiv \text{M}$ -Bindung addiert<sup>[36]</sup>. Zur Einführung des deutlich reaktionsträgeren Te benötigt man die Siedetemperatur von THF. Die in zwei isomeren Formen denkbare Zwischenstufe 17 lässt sich im Fall der Te-W-Verbindung durch zweifache Protonierung als stabiles Komplexsalz 18 absangen; dieses enthält den ungewöhnlichen Liganden  $\text{TeH}_2$ <sup>[36]</sup>.

Die Bildung der Komplexe 20 und 21 aus 19 kann als intramolekulare Umlagerung des E-Ligandengerüsts unter partieller CO-Eliminierung und Knüpfung einer M-M-Bindung verstanden werden. 21a ist der erste röntgenstrukturanalytisch gesicherte Komplex, dessen Schwefelbrücken als Folge der außergewöhnlichen Polarisierung des Moleküls nicht symmetrisch sind<sup>[37]</sup>.

Während die CO-Liganden der Mo-Zwischenstufen 19 ( $\text{M} = \text{Mo}$ ) und 20 relativ leicht durch Schwefel oder Selen substituierbar sind ( $45^\circ\text{C}$ , Toluol), reagiert der W-Komplex 21a nur mit  $\text{S}_8$  unter zudem wesentlich drastischeren Bedingungen ( $115^\circ\text{C}$ ) zu wohldefinierten Komplexen<sup>[37, 38]</sup>. 23–26 sind die thermisch stabilsten Komplexe in der gesamten Synthesesequenz. In Übereinstimmung damit isomerisiert 22a in Lösung zu 23 und 25<sup>[37]</sup>. Während sich die Umwandlung 22a → 23 als Öffnung der beiden Monoschwefelbrücken beschreiben lässt, ist für die Reaktion 22a → 25 zusätzlich die Spaltung der  $\eta^2$ -Brücke erforderlich<sup>[39]</sup>. Photochemisch sind diese Vorgänge umkehrbar, und man kann durch Bestrahlung eines beliebigen Isomers jeweils die beiden anderen Isomere erhalten<sup>[40]</sup>.

Obwohl noch weitere  $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4]$ -Isomere denkbar sind (vgl. Schema 1 und<sup>[41]</sup>), gehören die Produkte aus den Reaktionen von  $[\text{Cp}\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}]$  mit Methylthiiran<sup>[42]</sup> oder von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}]$  mit  $\text{S}_8$ <sup>[33]</sup> ebenso wie  $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4]$ <sup>[33]</sup> dem Strukturtyp H (Schema 1) an, der auch bei 25 realisiert ist.

Ein Vergleich der Strukturen von 22a<sup>[37]</sup> und 25<sup>[33]</sup> deckt einen Klammereffekt der Brückenliganden in 22a auf: Die berechneten Mo-Mo-Bindungsordnungen (2 für 22a, 32 Valenzelektronen (VE); 3 für 25, 30 VE) widersprechen den gefundenen Mo-Mo-Abständen von 2.599 bzw. 2.905 Å. Dafür sind die Mo-S-Brückenbindungen von 25 im Schnitt ca. 0.06 Å kürzer als in 22a. Eine daraus ableitbare Delokalisierung von Elektronen der Brückenschwefelatome in 25 wird durch die gegenüber 22a deutlich geringere Nucleophilie der S-Atome<sup>[23]</sup> gestützt.

Ein interessantes Nebenprodukt der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}]$  mit  $\text{S}_8$  ist 27, das drei Typen von  $\text{S}_2$ -Ligan- den enthält (Abb. 3)<sup>[33]</sup>, darunter die ziemlich seltene nicht-planare  $\eta^1\text{-S}_2$ -Brücke<sup>[44]</sup> ( $\text{Mo}-\text{S}1-\text{S}1'-\text{Mo}'$ ).

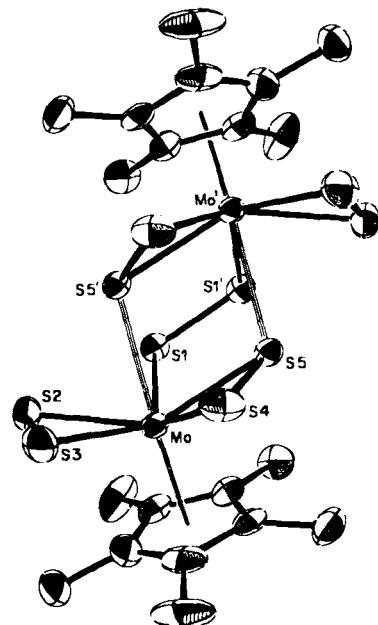


Abb. 3. Struktur von  $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_{10}]$  27 im Kristall [33].

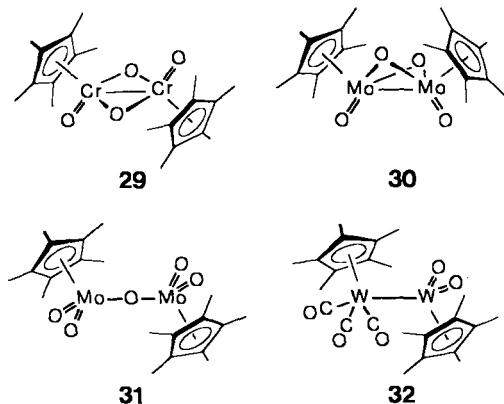
### 2.2.3. Cyclopentadienyloxokomplexe

Aus den bisher vorliegenden relativ wenigen Beispielen (siehe Schema 5) lässt sich ablesen, daß rein O-haltige Cp-Komplexe der Cr-Triade – mit Ausnahme des von E. O. Fischer et al. hergestellten  $[\text{Cp}_4\text{Cr}_4\text{O}_4]$ <sup>[43]</sup> – zwar die gleiche Zusammensetzung  $[\text{Cp}_2^*\text{M}_2\text{E}_n]$  ( $n = 4, 5$ ) wie ihre S-Homologen haben, sich strukturell jedoch von ihnen in wesentlichen Punkten unterscheiden. Mit ein Grund dafür dürfte sein, daß in den Komplexen mit Oxoliganden die formale Oxidationsstufe der Metallzentren ( $\text{Cr}^{\text{V}}$  in 29<sup>[45]</sup>,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  in 31<sup>[45–47]</sup>) häufig höher ist als in Komplexen der übrigen Chalcogene. Die einzige von einem bereits bekannten Schwefelkomplex, nämlich 25, direkt ableitbare Verbindung ist  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2]$  28 mit dem Strukturgerüst H (Schema 1)<sup>[44]</sup>.

Bemerkenswert ist das Fehlen von Komplexen mit  $\text{O}_2^{\text{2-}}$ -Liganden. So ist z. B. der Peroxoligand von  $(t\text{BuNC})_2\text{Ni}(\text{O}_2)$

nur unter Spaltung der O-O-Bindung auf die Mo=Mo-Bindung von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  übertragbar<sup>[48]</sup>, so daß der resultierende Komplex **30** einen gefalteten, dem Typ **G** (Schema 1) entsprechenden  $\text{Mo}_2\text{O}_2$ -Kern enthält. Überhaupt kein strukturelles Äquivalent im  $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4]$ -System existiert für die in **31** vorliegenden  $\text{Cp}^*\text{MoO}_2$ -Baugruppen und den sie verknüpfenden nahezu linearen  $\text{O}^{2-}$ -Liganden<sup>[47]</sup>.

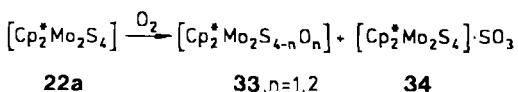
Widersprüchliches wurde über die Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2]_2$  mit  $\text{O}_2$  berichtet: Zunächst wurden zwei Produkte der Zusammensetzung  $[\text{Cp}_2^*\text{W}_2(\text{CO})_2\text{O}_2]$  und  $[\text{Cp}_2^*\text{W}_2\text{O}_4]$  beschrieben<sup>[49]</sup>, dann konnte die Substitution nur einer einzigen CO-Gruppe unter Bildung von **32**<sup>[50]</sup>



Schema 5. Beispiele für die Strukturen zweikerniger  $\text{Cp}^*$ -Oxokomplexe der Chrom-Triade.

gesichert werden. **32** lässt sich aufgrund seiner gemischten W-Oxidationsstufen strukturell in Beziehung zu  $[\text{Cp}_2^*\text{W}_2(\text{CO})_2\text{S}_3]$  **21 a**<sup>[37]</sup> setzen.

Komplexe, die sowohl Oxo- als auch Thioliganden enthalten, sind durch Reaktion der  $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4]$ -Isomere **22 a**, **23** und **25** mit Luftsauerstoff zugänglich<sup>[33, 51, 52]</sup>. Der Fortschritt der Reaktion lässt sich vorzüglich  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen, da die Mo-Zentren durch die Einführung von Sauerstoff eine Abschirmung von  $\Delta\delta = 400 - 600$  erfahren<sup>[53]</sup>. Die Endprodukte **33** sind laut Röntgenstruktur-



turanalysen von den Strukturtypen **G** und **H** (Schema 1) abgeleitet. Die Oxoliganden sind immer terminal angeordnet, d. h. es liegen immer zwei  $\text{S}^{2-}$ -Brücken vor. Voraussetzung für eine derartige Reaktion mit Sauerstoff am Metallzentrum (Beispiele für eine Oxidation der Schwefelliganden sind hinlänglich bekannt<sup>[54]</sup>) ist nach bisherigem Kenntnisstand das Vorliegen terminaler Sulfido- oder Selenidoliganden. In Einklang mit dem Verlauf der Reaktion von **22 a** mit  $\text{O}_2$  ist, daß sich der Dioxokomplex *syn*- $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu-\text{Se})_2\text{O}_2]$  strukturell charakterisieren lässt (Typ **G**), während analoge Komplexe mit terminaler  $\text{Mo}=\text{Se}$ -Einheit bisher nicht faßbar waren.<sup>[36, 38]</sup>

Der bei den Reaktionen von **22 a**, **23** und **25** mit  $\text{O}_2$  als  $\text{SO}_3$  freigesetzte Schwefel kann in Form seines Adduks an die

Ausgangsverbindung isoliert werden, sofern dies **22 a**, der Komplex mit den nucleophilsten Schwefelbrücken, war (**34**, Abb. 4). In Einklang mit dem verhältnismäßig großen S-S-Abstand (2.168(2) Å) steht **34** auch chemisch einem  $\text{SO}_3$ -Add-

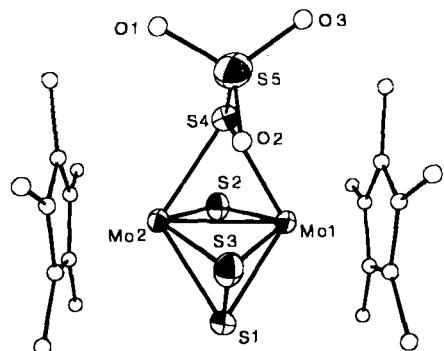


Abb. 4. Struktur von **34** im Kristall.

dukt an eine  $\text{S}^{2-}$ -Brücke näher als einem Komplex mit einer  $\eta^1$ -Thiosulfatobrücke<sup>[52a, 55]</sup>. Weitere Informationen über den Mechanismus der Reaktion finden sich in Abschnitt 3.4.

### 2.3. Cyclopentadienylchalcogenide von Mn und Re

Allgemein anwendbare Methoden zur Synthese chalcogenreicher Komplexe von Mn und Re sind bisher noch nicht entwickelt worden. So führt die Umsetzung von S, Se und Te mit  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ML}]$  (M = Mn, Re; L = thf,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) nur zu mono- und dichalcogenverbrückten Produkten mit  $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Fragmenten<sup>[56]</sup>. Diese Komplexe sind im Hinblick auf das Thema dieser Übersicht eine Sackgasse, da sie in Lösung nicht mehr weiter mit Chalcogenen reagieren. Der einzige strukturell gesicherte Komplex mit höherem Schwefelgehalt ist  $[\{\text{CpRe}(\text{CO})\}_2\text{S}_5]$  **35**. Er enthält einen gewellten Siebenring (Abb. 5) aus einer  $\text{S}_2$ - und einer  $\text{S}_3$ -Brücke sowie zwei  $\text{CpRe}(\text{CO})$ -Fragmenten<sup>[57]</sup>; dabei kommen jedem Re-Zentrum lediglich 16 Valenzelektronen zu.

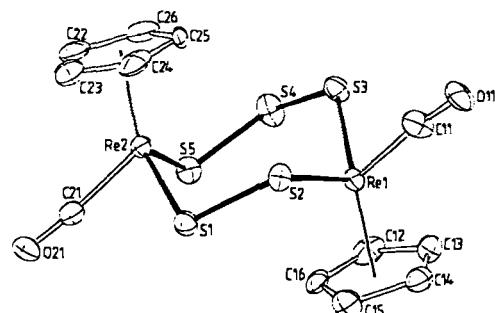


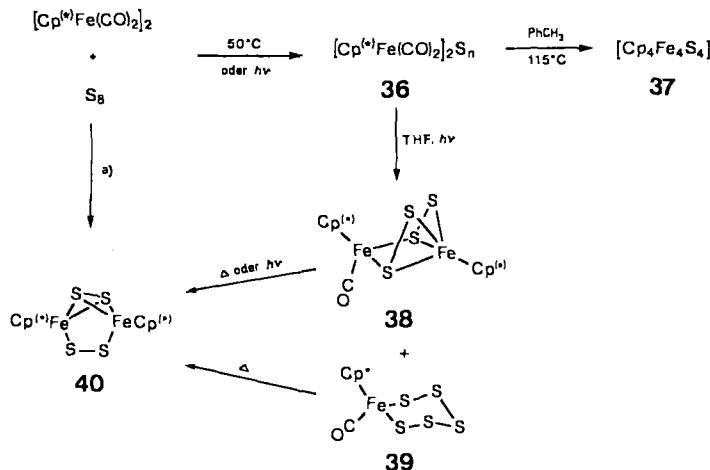
Abb. 5. Struktur von **35** im Kristall [57].

Zwei CO-freie, extrem luftempfindliche Zweikernkomplexe der Zusammensetzung  $[\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2\text{S}_4]$  können aus der Reaktion von  $\text{Cp}_2^*\text{Mn}$  oder  $\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2(\mu-\text{CO})_3(\text{Mn} \equiv \text{Mn})$  mit S<sub>8</sub> gewonnen werden; die Aufklärung ihrer Strukturen stellt nach wie vor eine Herausforderung dar<sup>[6]</sup>.  $[\text{Cp}_2^*\text{Re}_2\text{S}_4]$  soll

sich durch Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{ReOCl}_2$  mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  gewinnen lassen, auch hier steht die nähere strukturelle Charakterisierung noch aus<sup>[7c]</sup>. Das Sauerstoff-Homologe  $[\text{Cp}_2^*\text{Re}_2\text{O}_4]$  (Strukturtyp H, Schema 1) belegt allein schon durch seine Existenz die Verschiedenartigkeit von Sauerstoff- und Schwefel-Komplexchemie; es ist durch vorsichtige Desoxygenierung von  $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$  erhältlich und eine präparativ wichtige, sehr reaktive Zwischenverbindung<sup>[7c, 58]</sup>.

#### 2.4. Cyclopentadienylsulfide von Fe und Ru

Schwefelreiche Cyclopentadienyleisenkomplexe lassen sich bisher nur aus  $[\text{Cp}^{(*)}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  und elementarem Schwefel herstellen. Die in Schema 6 gezeigten Endprodukte belegen den Einfluß der Substituenten am  $\text{Cp}^{(*)}$ -Ring auf



Schema 6. Überblick über die Reaktionen im System  $[\text{Cp}^{(*)}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2/\text{Schwefel}$ . a) Toluol,  $115^\circ\text{C}$ , nur von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ausgehend.

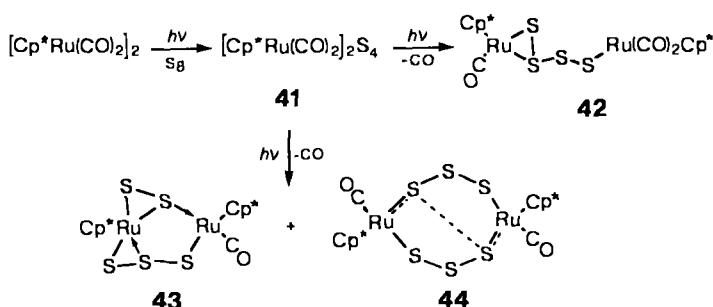
den Ablauf der thermischen Reaktion: Für  $\text{Cp}^{(*)} = \text{Cp}$  wird das 60e-Heterocuban **37**<sup>[32, 59]</sup>, für  $\text{Cp}^{(*)} = \text{Cp}^*$  dagegen der Komplex **40**( $\text{Cp}^*$ )<sup>[60]</sup> erhalten. Photochemisch ist nur **40**( $\text{Cp}$ ) darstellbar<sup>[61]</sup>. Die Komplexe **40** enthalten als interessantes strukturelles Detail zwei zueinander senkrechte  $\eta^1\text{-S}_2$ - und  $\eta^2\text{-S}_2$ -Brücken<sup>[60, 61]</sup>. An den diamagnetischen Molekülen **40** (34 Valenzelektronen aus  $2\text{Cp}^{(*)} + \eta^1\text{-S}_2 + \eta^2\text{-S}_2 + 2\text{Fe} = 10 + 2 + 6 + 16$ ) fallen relativ große Fe-Fe-(ca. 3.50 Å) und kleine Fe-S-Abstände auf. Vor allem letzteres weist auf eine stärkere  $\pi$ -Donorfunktion des mit dem Fe-Fe-Vektor coplanaren  $\eta^1\text{-S}_2$ -Liganden hin. Zur Deutung dieses Effekts wurde eine Linearkombination von senkrecht zur  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Ebene stehenden Schwefel-p<sub>x</sub>-Orbitalen mit einem Satz von Metall-d-Orbitalen geeigneter Symmetrie herangezogen<sup>[62]</sup>.

Zwischenstufencharakter haben die Produkte **36** der Schwefelinsertion in die Fe-Fe-Bindung, von denen die Derivate mit  $\text{Cp}^{(*)} = \text{Cp}$  sogar in Substanz isoliert werden konnten. **36**( $\text{Cp}$ , n = 3) ist in siedendem Toluol in **37** überführbar<sup>[63]</sup>, **36**( $\text{Cp}$ , n = 5) dagegen reagiert photochemisch in THF zu **38**( $\text{Cp}$ ), das in Lösung in drei isomeren Formen vorliegt, von denen die in Schema 6 angegebene Form durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist<sup>[61a]</sup>.

Kürzlich konnten auch die permethylierten Zwischenstufen **38**( $\text{Cp}^*$ ) und **39** bei der photochemischen Synthese von

**40**( $\text{Cp}^*$ ) isoliert werden<sup>[64]</sup>. Im Gegensatz zu **40** ist **39** paramagnetisch (ESR-Signal bei  $g = 2.056(3)$ ).

Da  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  photochemisch leicht in die reaktiven 17e-Fragmente  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2$  gespalten werden kann<sup>[65]</sup>, bietet sich für seine Reaktion mit  $\text{S}_8$  die Annahme eines Radikalmechanismus an<sup>[66]</sup>. In Substanz faßbar ist zunächst der tetrasulfidoverbrückte Komplex **41** (Schema 7). Dieser



Schema 7. Überblick über die Reaktionen im System  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2/\text{Schwefel}$ .

stabilisiert sich zum einen intramolekular unter CO-Eliminierung in Form von **42** und reagiert zum anderen zu den schwefelreicheren Verbindungen **43** und **44** weiter<sup>[67]</sup>. Bei der zweiten Reaktionsweise wird die  $\text{S}_4$ -Brücke abgebaut, und die hierdurch freigesetzten Schwefelfragmente sind offenbar so reaktiv, daß sie unter Bildung eines zweiten Brückenliganden rekombinieren. Erwartungsgemäß steigt der Anteil an **43** und **44** bei Zusatz von  $\text{S}_8$ . Auf thermischem Weg (Toluol,  $115^\circ\text{C}$ ) entstehen nur **41** und **43**. Die Struktur von **43** kann als  $\text{Ru}_2\text{S}_3$ -Ring mit zwei ankondensierten  $\text{RuS}_2$ -Ringen beschrieben werden (Abb. 6), d. h. die Schwefelbrück-

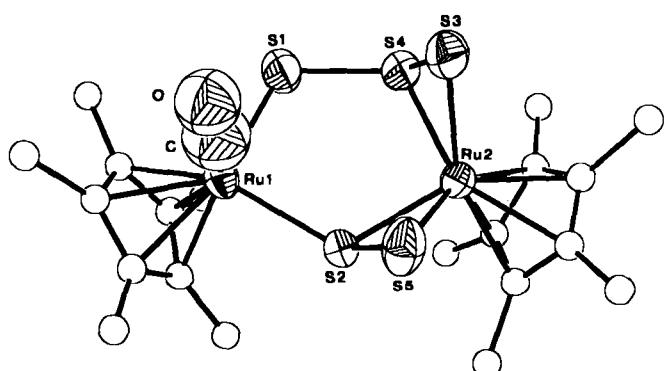


Abb. 6. Struktur von **43** im Kristall.

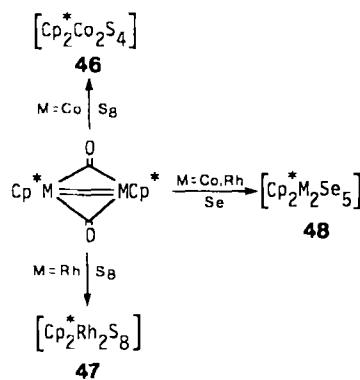
ken wirken hier als reine  $\sigma$ -Donoren. Die Annahme eines gefalteten Achtrings in **44**, in dem zwei  $\text{S}_3$ -Liganden die  $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Ru}$ -Zentren verbrücken würden, beruht auf einem Analogieschluß zu dem strukturell gesicherten Komplex  $[(\text{Cp}'\text{RuPPh}_3)_2\text{S}_6]$ , der aus  $[\text{Cp}'_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_3)_4\text{S}_6]^{2+}$  und  $\text{S}_6^{2-}$  zugänglich ist<sup>[68]</sup> und einen  $\text{Ru}_2\text{S}_6$ -Bicyclus mit einer schwachen transannularen S-S-Bindung (2.77 Å) aufweist. Die unterschiedlichen Ru-S-Abstände in diesem Komplex ( $\Delta d = 0.11$  Å) sind ein deutlicher Hinweis auf eine zusätzliche Stabilisierung der Ru-Zentren durch jeweils ein  $\pi$ -Donor-S-Atom.

An **36**(Cp, n = 4) und **5** konnte gezeigt werden, daß Komplexe mit Polysulfidoliganden thermisch unter Abbau der Schwefelketten in Cluster übergehen können. Die Metalla-schwefelringe in **43** und **44** dagegen sind so stabil, daß bisher noch kein Weg gefunden wurde, um sie z. B. in das Ru-Analogon von **40** zu überführen. Dagegen wurden aus dem sich nur geringfügig unterscheidenden Komplex  $\{(\text{EtC}_5\text{Me}_4)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4\}$  und S<sub>8</sub> in siedendem Toluol das zu **40** analog gebaute  $\{(\text{EtC}_5\text{Me}_4)_2\text{Ru}_2\text{S}_4\}$  **45** (Strukturtyp **B**) und weitere CO-freie, noch nicht näher charakterisierte Produkte erhalten<sup>[69]</sup>.

Von den höheren Schwefelhomologen ist bekannt, daß sich Selen in die Fe-Fe-Bindung von  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  einzuschließen vermag. Die Zahl der Brückenglieder in den Produkten  $\{[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Se})_n\}$  scheint jedoch auf n = 1 und 2 beschränkt zu sein<sup>[70]</sup>. Ein Überschuß an Selen führt zum 60e-Heterocuban  $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4\text{Se}_4]$ <sup>[71]</sup>.

## 2.5. Cyclopentadienylchalcogenide von Co und Rh

Substrate der Wahl in der Co-Triade sind die eine M-M-Doppelbindung enthaltenden Dimere  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2]$ , (M = Co, Rh). Mit diesen reagieren Schwefel und Selen, nicht jedoch Tellur, unter milden Bedingungen zu CO-freien Produkten mit je nach Chalcogen und Metall unterschiedlichen Strukturen (**46**–**48**). Der Komplex **46** verkörpert den für die



Verbindungsklasse  $[\text{Cp}_2^*\text{M}_2\text{S}_4]$  einmaligen Strukturtyp **D** (Schema 1) mit zwei  $\eta^1,\eta^2\text{-S}_2$ -Brücken als 4e-Donoren (Abb. 7a)<sup>[60]</sup>. Die Struktur von **47** dagegen weist zwei RhS<sub>4</sub>-Chelatringe auf, die unter Bildung eines leicht gewellten Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Fünfrings miteinander verknüpft sind (Abb. 7b)<sup>[72]</sup>. Diese asymmetrische Koordination erfordert pro Ligand vier Elektronen und ist insofern interessant, als brückenbildende S<sub>4</sub>-Liganden zuvor nur als 6e-Donoren über ihre Endatome koordiniert bekannt waren<sup>[5]</sup>. Dagegen liegen in **51** (siehe Schema 8), der Vorstufe zu **47**, zwei „klassisch“ endständige S<sub>4</sub>-Chelatliganden vor. Die Eliminierung von Schwefel aus **47**, um einen zu **46** analogen Komplex zu erhalten, ist noch nicht gelungen, obwohl dieses Strukturelement in  $[(\text{triphos})_2\text{Rh}_2\text{S}_4](\text{BPh}_4)_2$  **54** realisiert ist<sup>[73]</sup>.

Tripeldeckerkomplexe besonderer Art sind die 36e-Komplexe **48**<sup>[74]</sup>. Als Mitteldeck fungiert ein dreifach  $\sigma$ -gebundener, planarer Pseudofünfring aus einem Se<sup>2+</sup>- und einem Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Liganden (Abb. 7c). Für stabilisierende Wechselwirkungen in diesem Bindungssystem sprechen die relativ kurzen intramolekularen Se···Se-Abstände von etwa 3.10 Å.

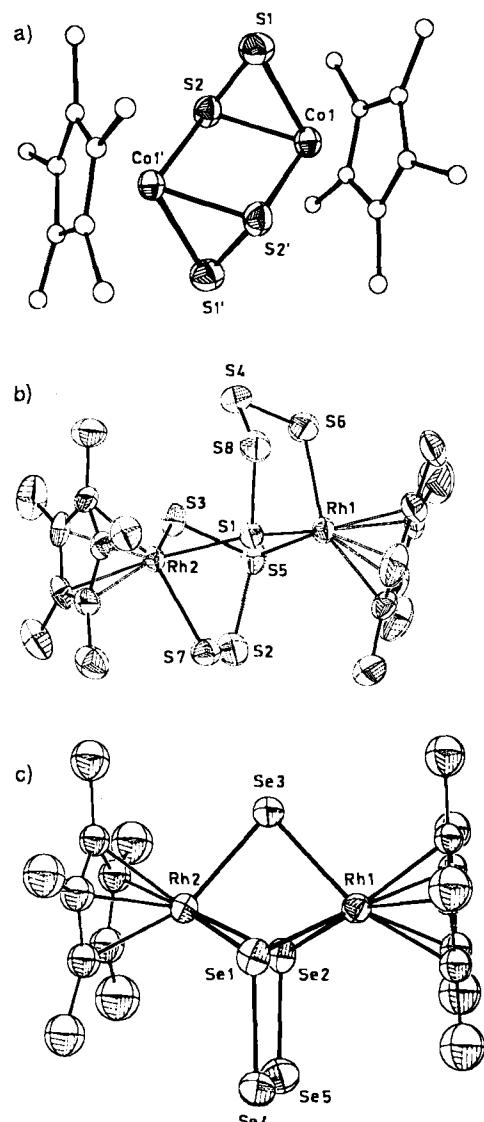


Abb. 7. Strukturen von a) **46**, b) **47** und c) **48** (M = Rh) im Kristall.

Noch schwächere intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen ( $d_{\text{Se} \cdots \text{Se}} = 3.50$  Å) sind wohl die Ursache einer für Cyclopentadienylkomplexe ungewöhnlichen anisotropen Orientierung der Moleküle im Kristallgitter (Abb. 8): Sämt-

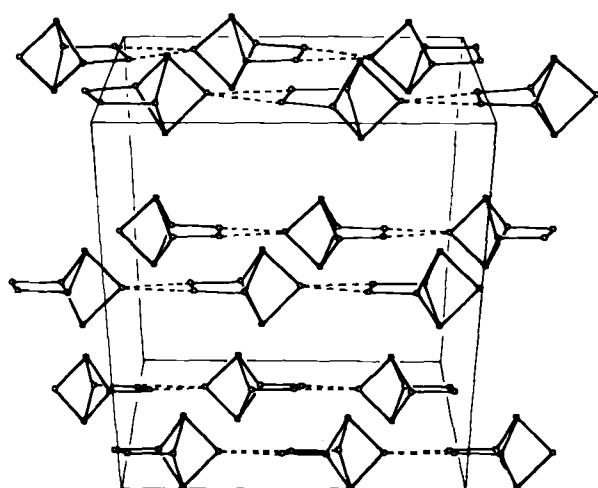
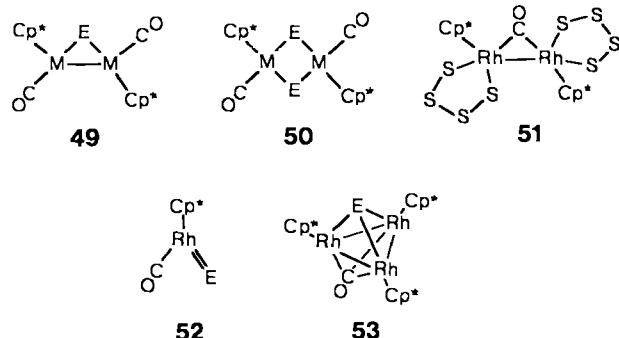


Abb. 8. Elementarzelle von **48** (M = Rh) (o = Se-Atome, \* = Rh-Atome; die  $\text{Cp}^*$ -Liganden sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

liche Se-Atome liegen in einer Ebene, die durch die zu ihr parallelen  $Cp^*$ -Ringe zu einer kompakten Schicht ergänzt wird.

Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von **46–48** müssen sich zunächst auf den Nachweis und die Charakterisierung der Mono- und Dichalcogen-Addukte an die M=M-Bindung **49** bzw. **50** (Schema 8) konzentrieren, da Inkorporation und Fragmentierung der Chalcogeneinheiten



Schema 8. Zwischenprodukte der Umsetzungen von  $[Cp^*2M(CO)]_2$  ( $M=Co, Rh$ ) mit den Chalcogenen E (S, Se, Te).

so rasch verlaufen, daß sie allenfalls durch Tieftemperatur-IR-Spektroskopie verfolgt werden können<sup>[74b]</sup>. Die Stabilität dieser Komplexe wird durch das Metall (die Co-Komplexe sind teilweise so labil, daß sie sich nur IR-spektroskopisch nachweisen lassen), die Geschwindigkeit ihrer Bildung durch das Chalcogen deutlich beeinflußt ( $S_8 \approx Se_8 > Se_x > Te$ ). Durch oxidative Addition von Schwefel oder Selen (Tellur scheidet aufgrund mangelnder Reaktivität aus) an die Metallzentren von **49** und **50** werden schließlich  $ME_4$ -Chelatringe gebildet. Nur im Co/S-System schreitet die Degradierung des  $S_8$ -Rings bis zu  $MS_2$ -Einheiten fort (**46**). Im Rh/S-System konnte als weitere Zwischenstufe das symmetrische, CO-verbrückte **51**<sup>[74b]</sup> isoliert werden, das in Lösung bereits bei Raumtemperatur CO unter Bildung von **47** eliminiert.

Obwohl bisher nicht direkt nachgewiesen, spielen Ein-kernkomplexe mit Metall-Schwefel-Doppelbindungen vermutlich zumindest im System  $Cp^{(*)}(CO)_2M/S_8$  ( $M=Mn, Re$ ) mechanistisch eine Schlüsselrolle beim Aufbau von schwefelverbrückten Zweikernkomplexen<sup>[56]</sup>. Zu ihnen analog wären die edelgaskonfigurierten Komplexe **52**, auf deren Existenz indirekt aus einer Art Disproportionierungsreaktion von **49** ( $M=Rh; E=S, Se$ ) in Lösung zu den strukturell gesicherten 48e-Clustern **53** geschlossen werden kann<sup>[64]</sup>.

### 3. Reaktionen

#### 3.1. Umwandlungen von Mono- und Disulfidoliganden

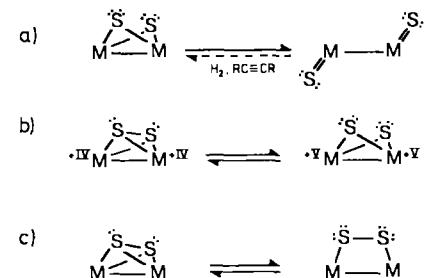
Aufgrund ihres übersichtlichen Aufbaus eignen sich vor allem die Komplexe  $[Cp_2^{(*)}M_2S_4]$  zum Studium möglicher Ligandenumwandlungen. Ein bisher auf Mo- und W-Komplexe beschränkter Spezialfall ist die Öffnung eines Paars von Monosulfidobrücken zu zwei terminalen M=S-Einheiten [a] in Schema 9]. Die Rückreaktion ist nicht nur photochemisch möglich, sie wird auch durch  $H_2$  oder ungesättigte

organische Verbindungen induziert, wobei Komplexe wie **16** entstehen können<sup>[33]</sup>.

Im Zuge der Isomerisierung **22a** → **25**<sup>[37]</sup> (Schema 4) wird zusätzlich eine  $\eta^2$ - $S_2$ -Brücke reduktiv geöffnet und anschließend der gefaltete  $Mo_2S_2$ -Vierring eingebnet. Nach den bisher vorliegenden spärlichen experimentellen Befunden könnte ein solcher Vorgang auch dissoziativ verlaufen<sup>[52b]</sup>. Die Brückenöffnung ist formal mit einer Änderung der Metall-oxidaionsstufe verbunden [b] in Schema 9] und läßt sich durch Gleichung (a) symbolisieren. Der umgekehrte Vor-

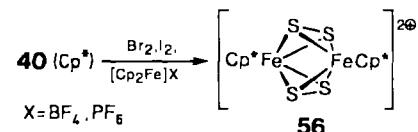
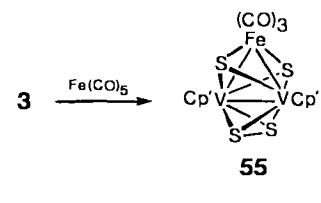


gang, dessen anorganisches Pendant die Redoxkondensation von Oxothiomolybdaten und -wolframaten  $[MO_nS_{4-n}]^{2-}$  ( $M=Mo, W; n=0-2$ )<sup>[75]</sup> ist, läßt sich photochemisch realisieren.



Schema 9. Umwandlungen von Schwefelliganden in  $[Cp_2^{(*)}M_2S_4]$ -Komplexen.  
a) und b)  $M=Mo, W$ . c)  $M=V, Fe$ .

Eine elegante Möglichkeit, um einen Elektronenmangel der Metallzentren zu beheben, ist die Umlagerung eines  $\mu, \eta^1$ - $S_2$ - in einen  $\mu, \eta^2$ - $S_2$ -Liganden [c] in Schema 9 von rechts nach links]. Durch diese 90°-Rotation, die gemäß theoretischen Überlegungen symmetrieverboten sein sollte<sup>[39]</sup>, werden vier Valenzelektronen mehr zur Verfügung gestellt. Damit läßt sich beispielsweise verstehen, warum der 26e-Komplex  $[Cp_2^*V_2S_4]$  **3** bei der Addition eines  $Fe(CO)_3$ -Fragments an die Monosulfidobrücken den 48e-Dreikerncluster **55** ergibt<sup>[76]</sup>. Anders als solche chemisch induzierten Isomerisierungen<sup>[77]</sup> ist die durch Elektronentransferprozesse induzierte  $\eta^1$ - $S_2 \rightarrow \eta^2$ - $S_2$ -Isomerisierung bei der Oxidation von  $[Cp_2^*Fe_2S_4]$  **40** ( $Cp^*$ , Strukturtyp **B**) zum edelgaskonfigurierten Dikation **56** reversibel. Die Oxidation von



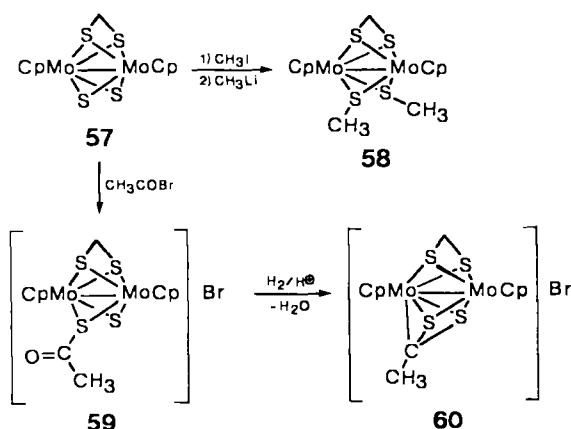
**40** ( $Cp^*$ ) ist mit  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $[Cp_2Fe]PF_6$  und auch elektrochemisch möglich. Wie in **40** ( $Cp^*$ ) entspricht der Fe-Fe-Abstand in **56**, obwohl er wegen des Klammereffekts der

beiden  $\eta^2$ -S<sub>2</sub>-Brücken ca. 0.7 Å kürzer ist, keiner bindenden Wechselwirkung<sup>[78]</sup>. Sorgfältige elektrochemische Untersuchungen deckten die Existenz eines intermediären Monokations auf, das rasch in **40(Cp\*)** und **56** disproportioniert. Bemerkenswert ist auch die Stabilisierung der S<sub>2</sub>-Brücken durch die Cp\*-Liganden, die ihrer prinzipiell möglichen Eliminierung<sup>[62]</sup> entgegenwirkt.

### 3.2. Knüpfung von S-C-Bindungen

#### 3.2.1. Die Alkylierung von Schwefelbrücken

In sämtlichen bisher vorgestellten [Cp<sub>2</sub>(\*)M<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]-Komplexen weisen die Schwefeliganden freie Elektronenpaare auf, die ihnen nucleophile Eigenschaften verleihen. Durch CH<sub>3</sub>I werden vorwiegend Monosulfidobrücken alkyliert, deren Nucleophilie nur noch vom  $\mu,\eta^1$ -S<sub>2</sub>-Liganden in [Cp<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] **8** übertragen wird<sup>[23]</sup>. Schwefeliganden, deren freie Elektronenpaare zur  $\pi$ -Donorstabilisierung ungesättigter Metallzentren herangezogen werden (z. B. in **2**, **3**, **40**, **45**), sind gegenüber CH<sub>3</sub>I inert. Haben sich jedoch einmal kationische Komplexe gebildet, sind diese z. B. mit CH<sub>3</sub>Li nucleophil angreifbar<sup>[79]</sup>. Durch eine derartige Reaktionssequenz ist beispielsweise der *cis*-Dithiolatokomplex **58** aus **57** zugänglich (Schema 10)<sup>[80]</sup>.



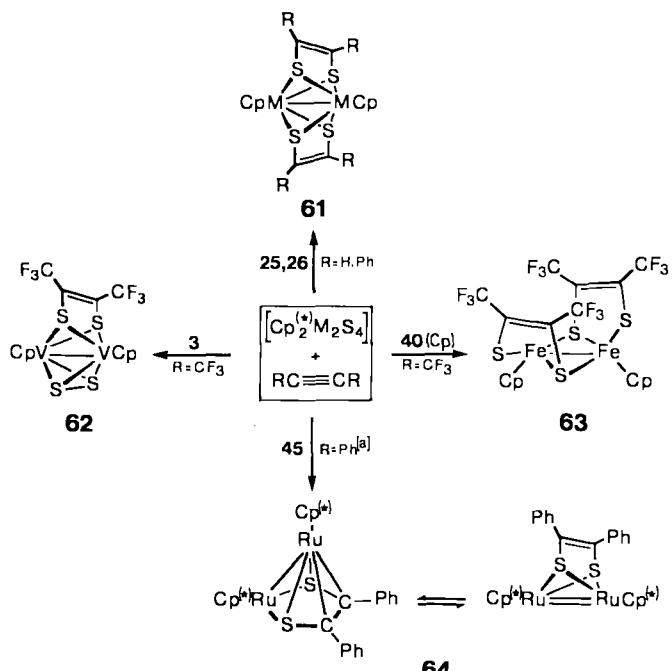
Schema 10. Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen an Schwefelbrücken am Beispiel von **57**.

In **57**, das aus dem Bis(hydrogensulfido)komplex **16** mit CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>/NaOCH<sub>3</sub> zugänglich ist, sind zwei Schwefelbrücken durch eine Methylenbrücke verklammert<sup>[80]</sup>. Die beiden verbleibenden cisoiden S<sup>2-</sup>-Brücken machen **57** als Modell für Molybdänsulfidoberflächen kommerzieller Hydrierungskatalysatoren interessant. Alkylierungen von **57** sind darüber hinaus mit Halogencarbonsäureestern, Acylhalogeniden und Vinylbromiden unter reduktiver C-Hal-Bindungsspaltung möglich<sup>[81]</sup>. Unter den Produkten verdient der Acetylkomplex **59** besondere Aufmerksamkeit, da er zunächst H<sub>2</sub> unter HHal-Eliminierung aktiviert und dann in einer komplizierten Folgereaktion nach Zugabe von Säure im Überschuß Wasser abspaltet. Das dabei gebildete Komplexsalz **60** enthält einen  $\mu,\eta^1,\eta^2,\eta^3$ -Dithioacetatoliganden. Völlig analog zu dieser C=O-Bindungsspaltung setzt **57** aus CH<sub>3</sub>C≡N Ammoniak frei, wobei ebenfalls **60** entsteht<sup>[82]</sup>. Derartige unter Erweiterung der Koordination an einem

Metallatom ablaufende Reaktionen sind im [Cp<sub>2</sub>(\*)M<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]-System selten; sie zeugen davon, daß das Metallatom unter gewissen Umständen Lewis-Base-Charakter annehmen kann.

#### 3.2.2. Alkendithiolatokomplexe

In kein einheitliches Schema zu fassen sind die Reaktionen von Komplexen des Typs [Cp<sub>2</sub>(\*)M<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] mit Alkinen, bei denen ebenfalls die abgestufte Reaktivität der Schwefeliganden maßgebend ist (Schema 11).



Schema 11. Überblick über die Bildung von Komplexen mit Alkendithiolatobrücken aus [Cp<sub>2</sub>(\*)M<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]-Komplexen (Cp<sup>(\*)</sup> bei **64** =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Et). [a] Reaktion nur in Gegenwart von PBu<sub>3</sub>.

Mit nichtaktivierten Alkinen reagieren lediglich die Mo- und W-Komplexe **25** bzw. **26**<sup>[33, 83]</sup>. Die dabei entstehenden Bis(alkendithiolato)komplexe **61** lassen sich unter milden Bedingungen reversibel zu Bis(alkandithiolato)komplexen hydrieren. Die organische Komponente der Dithiolatoligan- den kann Austauschreaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen eingehen<sup>[41, 83]</sup>.

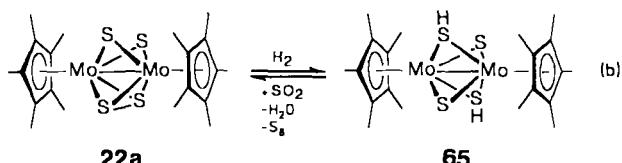
Komplexe mit  $\pi$ -Donor-Schwefeliganden reagieren nur mit elektrophilen Alkinen. Beispielsweise gibt [Cp<sub>2</sub>V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>] **2a(Cp')** mit F<sub>3</sub>CC≡CCF<sub>3</sub> den einkernigen Bischelatkomplex [Cp<sub>2</sub>V{SC(CF<sub>3</sub>)=C(CF<sub>3</sub>)S}]<sub>2</sub><sup>[15]</sup>, während aus dem S<sub>4</sub>-Komplex **3** unter 90°-Rotation des  $\eta^1$ -S<sub>2</sub>-Liganden **62** mit einer symmetrischen Alkendithiolatobrücke entsteht<sup>[18]</sup>. [Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] **40(Cp)** wiederum reagiert mit CF<sub>3</sub>C≡CCF<sub>3</sub> unter Spaltung beider S<sub>2</sub>-Brücken zum Bisaddukt **63**, in dem zwei  $\mu,\eta^1,\eta^2$ -Alkendithiolatoliganden als 4e-Donoren vorliegen. Von den beiden möglichen Isomeren konnte bisher nur *cis*-**63** strukturell gesichert werden<sup>[61b]</sup>. Der zu **40** isostrukturale Ru-Komplex **45** (Abschnitt 2.4) ergibt mit PhC≡CPh in Gegenwart des Schwefelabstraktionsreagens PBu<sub>3</sub> den pentagonal-pyramidalen *nido*-Cluster **64**, für den aufgrund <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Befunde in Lösung das in Schema 11 angedeutete Gleichgewicht zwischen der ungewöhnlichen  $\mu,\eta^2,\eta^4$ -Koordination und einer symme-

trisch verbrückenden  $\eta^2$ -Koordination angenommen werden kann.<sup>[69]</sup>

### 3.3. Knüpfung von S-H-Bindungen

Bereits 1949 konnte gezeigt werden, daß bei der Chemisorption von H<sub>2</sub> durch MoS<sub>2</sub> SH-Gruppen gebildet werden.<sup>[84]</sup> Eine derartige Aktivierung von H<sub>2</sub> durch die Schwefelzentren heterogener Metallsulfidooberflächen wird auch als möglicher Schritt bei der Hydrodesulfurierung (HDS) diskutiert.<sup>[85]</sup> Unter diesem Aspekt kommt wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Sulfido- und Mercaptobrückengliedern den Komplexen [Cp<sub>2</sub>(\*)Mo<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SH)<sub>2</sub>] eine Sonderstellung zu. Beispielsweise katalysiert **16** (zur Bildung siehe Schema 4) den H/D-Austausch in einem H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Gemisch<sup>[34]</sup>, hydriert N=N- und C=N-Bindungen unter milden Bedingungen<sup>[86]</sup> und addiert Thiole unter H<sub>2</sub>-Eliminierung zu Thiolatokomplexen sowie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zu Alkan- bzw. Alkendithiolatokomplexen (z. B. **61**)<sup>[34]</sup>.

Interessante Perspektiven vermittelt auch die Reduktion von SO<sub>2</sub> durch **65** zu H<sub>2</sub>O und S<sub>8</sub> [Gl.(b)], für die die Knüpfung labiler S-S-Bindungen plausibel gemacht werden konnte (siehe Abschnitt 3.4). Der hierbei gebildete Komplex **22a** läßt sich mit H<sub>2</sub> unter Spaltung der Disulfidobrücke wieder in **65** überführen, so daß der Gesamtorgang als metallkata-

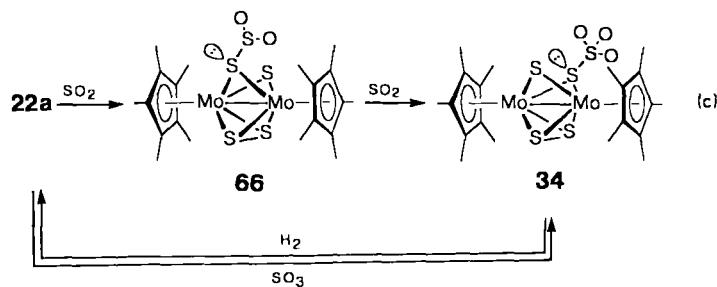


lysierte SO<sub>2</sub>-Reduktion formuliert werden kann.<sup>[87]</sup> Versuche, die Hydrogenolyse des S<sub>2</sub>-Liganden auf andere [Cp<sub>2</sub>(\*)M<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]-Komplexe zu übertragen, offenbarten die Vorrangstellung von Mo als Reaktionszentrum. So reagieren der zu **22a** isostrukturelle Cr-Komplex **9** und seine schwefelreichere Vorstufe **8** nur unter erhöhtem H<sub>2</sub>-Druck, und dann unter Bildung von [Cp<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]. (Obwohl der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht aufgeklärt ist, konnte bewiesen werden, daß die Gegenwart von H<sub>2</sub> essentiell ist<sup>[23]</sup>.) [Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] **40**(Cp<sup>\*</sup>) dagegen ist bis zu einem H<sub>2</sub>-Druck von 250 bar inert.<sup>[60]</sup>

### 3.4. Knüpfung von S-S-Bindungen

Es wurde bereits in Abschnitt 2.2.3 darauf hingewiesen, daß eines der bei der Reaktion von **22a** mit Luftsauerstoff gebildeten Produkte (**34**) einen an die Monosulfidobrücke koordinierten SO<sub>3</sub>-Liganden enthält. Das gleiche Produkt konnte durch Umsetzung von SO<sub>3</sub>·Pyridin mit **22a** mit wesentlich besserer Ausbeute synthetisiert werden [Gl.(c)]<sup>[88]</sup>. Diese Reaktion läßt sich auch zur Synthese von Komplexen mit neuen, ungewöhnlichen Liganden wie dem  $\mu,\eta^1$ -S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Liganden in **8**·SO<sub>3</sub><sup>[24]</sup> und dem  $\mu,\eta^1$ -SeSO<sub>3</sub>-Liganden in **49**·SO<sub>3</sub> (M = Rh, E = Se)<sup>[89]</sup> nutzen.

**34** ist auch in einer zweistufigen Reaktion von **22a** mit SO<sub>2</sub> herstellbar [Gl.(c)]. Bemerkenswerterweise wird das zu-

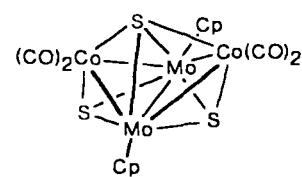


nächst gebildete SO<sub>2</sub>-Addukt **66** von SO<sub>2</sub> und nicht etwa von O<sub>2</sub> zu **34** oxidiert, wie durch <sup>18</sup>O-Markierungsexperimente bewiesen werden konnte<sup>[90]</sup>. Bei dieser Oxidation von **66** entsteht elementarer Schwefel. Nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen verläuft diese Oxidation unter Inversion am S-Atom, was auf die Existenz weiterer, bislang verdeckter Zwischenstufen deuten könnte. Für die Luft „Oxidation“ von **22a** und ähnlichen Komplexen (hierzu zählt vor allem **8**) ist somit die Gegenwart von leicht aktivierbarem Schwefel unabdingbare Voraussetzung<sup>[24]</sup>. Statt durch Oxidation des in **66** komplexgebundenen SO<sub>2</sub> könnte **34** auch durch Reaktion von **22a** mit in Lösung durch Disproportionierung von SO<sub>2</sub> gebildetem SO<sub>3</sub>, das als sehr starkes Elektrophil ein ausgezeichnetes Koordinationspartner für Schwefel-, aber auch andere Chalcogenliganden sein sollte, entstehen<sup>[24, 88]</sup>.

Da **34** mit H<sub>2</sub> zu **22a** reduziert werden kann [Gl.(c)] und ein Überschuß an H<sub>2</sub> die Bildung von **65** aus **22a** bewirkt [Gl.(b)], ist eine Zusammenfassung der Reaktionen von Gleichung (b) und (c) in einen Cyclus vorgeschlagen worden<sup>[87, 90]</sup>, praktisch als metallorganische Variante des Claus-Prozesses (Oxidation von H<sub>2</sub>S zu S mit Luftsauerstoff).

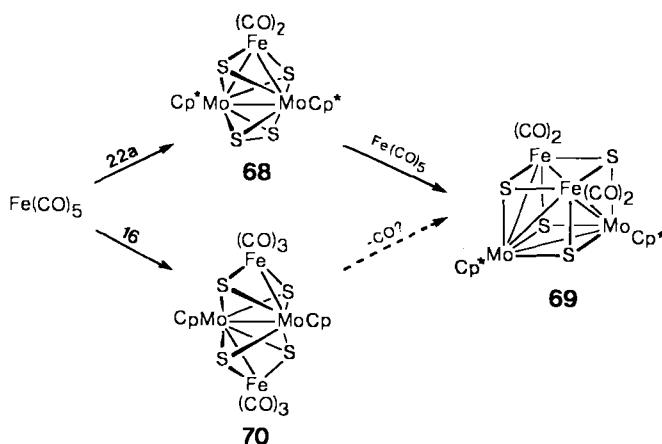
### 3.5. Synthese von Drei- und Vierkernclustern

Eine weitere wesentliche Eigenschaft eines Großteils der [Cp<sub>2</sub>(\*)M<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]-Komplexe ist ihre Fähigkeit, reaktive oder ungesättigte Komplexfragmente über die freien Elektronenpaare der Schwefelliganden zu koordinieren. Dabei erweitern die beteiligten Schwefelliganden ihre Konnektivität von  $\mu_2$  auf  $\mu_3$ , in Ausnahmefällen (**67**) sogar auf  $\mu_4$ . Während

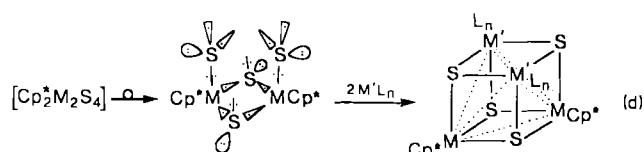


einfache Addukte in der Regel nur schwer nachweisbar sind, sind 48e-Dreikerncluster wie **55** (Abschnitt 3.1) oder **68** hinreichend stabil, um isoliert und strukturell charakterisiert zu werden<sup>[76, 91]</sup>. Besonderes Merkmal dieser 48e-Cluster ist ein an eine trigonale M<sub>2</sub>M'S<sub>2</sub>-Bipyramide  $\mu,\eta^2$ -koordinierter S<sub>2</sub>-Ligand. An diesen kann oxidativ ein weiteres Komplexfragment addiert werden, wobei unter Umbau des M<sub>2</sub>M'S<sub>4</sub>-Kern angestrebt werden<sup>[91, 92]</sup>. Es ist jedoch auch

der Einschub von Komplexfragmenten unter Bildung von Multimetallketten möglich<sup>[92]</sup>.



Ein einfaches und leistungsfähiges Konzept zur Synthese von Homo- und Heterometallclustern mit einem  $\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4$ -Kern ist das auf der Basis von  $[\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_3]$  8 (das bei diesen Reaktionen sein labiles S-Atom verliert) und  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{S}_4]$  entwickelte und in Gleichung (d) dargestellte Gedankenex-



periment. Unabhängig vom ursprünglichen Strukturtyp (E, G oder H) fungieren die Cr- und Mo-Dimere nach Umwandlung sämtlicher Mono- und Disulfidoliganden in 4e-Zentren<sup>[93]</sup> als 38e-Substrate ( $2\text{Cp}^*\text{M} + 4\mu_3\text{-S} = 2 \times 11 + 4 \times 4$ ), die durch zwei 11e- oder 12e-M'L<sub>n</sub>-Fragmente unter Bildung von M-S- und M-M-Bindungen zu 60e- bzw. 62e-Clustern ergänzt werden können.

Typische Beispiele für die gezielte Synthese von Homo- und Dimetallclustern sind in Tabelle 1 aufgeführt. Als 11e-Fragmente können  $\text{Cp}^{(*)}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ )<sup>[94]</sup>,  $\text{Fe}(\text{NO})$ <sup>[95]</sup> und  $\text{Co}(\text{CO})$ <sup>[96]</sup> dienen, also auch Komplexfragmente mit leicht substituierbaren Liganden, so daß Ligandensubstitutionen in den Clustern ohne Zerstörung des Clustergerüsts

möglich werden. So sind beispielsweise die CO-Liganden in  $[\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4]$  sukzessive durch  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ersetzbar<sup>[97]</sup>.

Alle 60e- $\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4$ -Cluster lassen sich als verzerrte Würfel („Pseudocubane“) mit einbeschriebenen  $\text{M}_4$ - und  $\text{S}_4$ -Tetraedern beschreiben, sind also formal durch sechs M-M-Bindungen charakterisiert<sup>[29, 97, 98]</sup>. Das gleiche Strukturmotiv liegt auch den 56e-, 58e- und 60e-Clustern, die aus dem 36e-Baustein 3 zugänglich sind (Tabelle 1), zugrunde, wenn auch die Vanadiumatome für magnetische Anomalien sorgen.

Bei der Addition der 12e-Fragmente  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  und  $\text{CuCl}$  an 22a entstehen als stabile Endprodukte 62e-Heterocubane (Tabelle 1) mit nunmehr lediglich fünf M-M-Bindungen<sup>[91, 100]</sup>. Der Aufbau von Clustern mit Oxo- und Thioliganden erfolgt nach demselben Prinzip, so kann z. B. der Cluster  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6\text{O}_2\text{S}_2]$  aus der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$  mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  isoliert werden<sup>[52a]</sup>.

Ein weniger homogenes Bild vermitteln die mit 16 in den analogen Reaktionen erzielten Ergebnisse. Allein der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2\text{S}_4]$ , das Produkt aus der Umsetzung mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , weist die erwartete 62e-Pseudocubanstruktur auf<sup>[101]</sup>. Mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dagegen reagiert 16 nicht nur unter  $\text{CO}_2$ , sondern zusätzlich unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung zu 67, dessen Gerüst als zwei kantenverknüpfte, von einem  $\mu_4\text{-S}$ -Liganden überspannte  $\text{Mo}_2\text{CoS}$ -Tetraeder beschrieben werden kann<sup>[101]</sup>. Ebenfalls von der Erwartung abweichend ist das Produkt aus 16 und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>[102]</sup> oder  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ <sup>[101]</sup>. Der 66e-Cluster 70 weist lediglich drei M-M-Bindungen auf, und sämtliche Metallatome liegen in einer Ebene. Ob 70 in einen Cluster vom Typ 69 überführt werden kann, ist offenbar noch nicht untersucht worden.

Das vom allgemeinen Reaktionsschema [Gl.(d)] abweichende Verhalten von 16 ist nicht etwa auf die SH-Liganden sondern auf den  $\text{Cp}^{(*)}$ -Liganden zurückzuführen: Das permethylierte Derivat 65 reagiert mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zu  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4]$  mit einem „normalen“ 60e- $\text{M}_4\text{S}_4$ -Kern<sup>[103]</sup>.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag sollten an zweikernigen Cyclopentadienylübergangsmetallkomplexen der Reiz der überaus variablen Strukturchemie bei Komplexen mit Schwefelliganden

Tabelle 1. Übersicht über die Synthesen homo- und heteronukleärer Cluster mit  $\text{M}_2\text{M}'_2$ -Kern aus  $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}_2\text{S}_n]$ -Komplexen ( $n = 4, 5$ ).

Substrat	Reaktant	Bedingungen	Cluster	n [a]	Lit.
$[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{S}_4]$ 3	$[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{S}_4]$	PBu <sub>3</sub> ; 20 °C	$[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{S}_4]$	56	[99]
	$\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]_2$	Toluol; 115 °C	$[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_4]$	58	[76 b]
	$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 20 °C	$[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{Co}_2(\text{NO})_2\text{S}_4]$	60	[76 b]
$[\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_3]$ 8	$[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4]$	THF; $h\nu$	$[\text{Cp}_2^*\text{Cp}_2\text{Cr}_4\text{S}_4]$	60	[94]
	$[\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_3]$	$\text{H}_2$ ; 150 bar, 80 °C	$[\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_3]$	60	[23]
	$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})][\text{Ph}_3\text{P}_2\text{N}]$	THF; $h\nu$	$[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_4]$	60	[95]
	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Toluol; 20 °C	$[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4]$	60	[96]
$[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{S}_4]$ 22a	$[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4]$	THF; $h\nu$	$[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{Cr}_2\text{S}_4]$	60	[94]
	$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]$	Toluol; 115 °C	$[\text{Cp}_2^*\text{Cp}_2\text{Mo}_4\text{S}_4]$	60	[94]
	$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})][\text{Ph}_3\text{P}_2\text{N}]$	THF; $h\nu$	$[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_4]$	60	[95]
	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Toluol; 20 °C	$[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4]$	60	[96]
	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	Toluol; 115 °C	$[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_4(\text{CO})_6\text{S}_4]$	62	[91]
	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	THF; 25 °C	$[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{S}_4]$ 69	62	[91]
$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{SH})_2]$ 16	$\text{CuCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 20 °C	$[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{Cu}_2(\text{Cl})_2\text{S}_4]$	62	[100]
	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	THF; 25 °C	$[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2\text{S}_4]$	62	[101]

[a] Valenzelektronenzahl des Clusters.

aus metallorganischer Sicht und das Reaktivitätspotential dieser Komplexe gezeigt werden. Das Nebeneinander von Mono-, Di- und Polysulfidoliganden, ihre Fähigkeit, als  $\pi$ -Donorliganden zu wirken, sowie gelegentliche Ligandentransformationen lassen auch künftig interessante neue Struktur- und Reaktivitätsaspekte erwarten. Obwohl ordnende Prinzipien erst allmählich erkennbar werden, konnten durch thermische, photochemische und elektrochemische Untersuchungen bereits einige Zusammenhänge zwischen den Komplextypen aufgezeigt werden. Vor allem die Elektrochemie dürfte in Zukunft wichtig werden, um zum einen das Wissen über redoxaktive anorganische Metall-Schwefel-Zentren<sup>[104]</sup> zu mehren und zum anderen neue Reaktionstypen zu erschließen<sup>[78, 80, 83]</sup>.

Neben der Ausweitung der derzeitigen Kenntnisse über Cp-Komplexe mit O-, Se- und Te-Liganden bietet sich auch die Suche nach Komplexen mit gemischten Pnictogen-Chalcogen-Liganden als lohnendes Betätigungsgebiet an. Hierzu regen vor allem strukturelle Ähnlichkeiten zwischen Tripeldeckerkomplexen wie **48**,  $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2\text{P}_5]$ <sup>[105]</sup> und  $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{As}_5]$ <sup>[106]</sup> trotz deren grundverschiedener Bindungssysteme an. Ein erster Erfolg bei dieser Suche ist die formale Substitution von einem und von drei P-Atomen des *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden von  $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{P}_5]$  durch S-Atome<sup>[107]</sup>.

Wegen der Nucleophilie ihrer Monosulfidoliganden eignen sich vor allem die schwefelreichen Komplexe der Vanadium- und der Chrom-Triade als Modelle für das Studium der an heterogenen Metallsulfidoberflächen ablaufenden, kommerziell wichtigen Hydrodesulfurierung<sup>[108]</sup>. Aber auch die in diesem Aufsatz beschriebenen schwefelreichen Ru- und Rh-Komplexe wären im Hinblick auf die besonders ausgeprägte HDS-Eignung von  $\text{RuS}_2$  und  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ <sup>[109]</sup> eine detaillierte Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften wert.

Da die aktiven Zentren kommerzieller HDS-Katalysatoren aus Mo/M/S-Phasen ( $\text{M}' = \text{Fe, Co, Ni}$ ) bestehen<sup>[110]</sup>, kommt dem auf der Basis von  $[\text{Cp}_2^*(\text{M}_2\text{S}_4)]$ -Komplexen entwickelten Konzept zur Synthese heteronuclearer Cluster mit einem  $\text{M}_4\text{S}_4$ -Kern [Gl.(d)] weitreichende Bedeutung zu. Tatsächlich konnten aus **67** und **70** durch Aufziehen auf oxidische Träger und anschließendes Calcinieren in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre neuartige schwefelresistente CO-Hydrierungs- und HDS-Katalysatoren hergestellt werden<sup>[111]</sup>. Es sei aber auch darauf hingewiesen, daß durch Anstreben eines hohen Fe:M-Verhältnisses speziell für  $\text{M} = \text{Mo}$  oder durch Ersatz der Cp-beispielsweise durch Dithiocarbamatoliganden Cluster von physiologischer Relevanz geschaffen werden könnten<sup>[112]</sup>.

Die in diesem Beitrag zitierten eigenen Arbeiten gehen auf den engagierten Einsatz einer Reihe von Mitarbeitern zurück, denen an dieser Stelle nochmals besonders gedankt sei. Da mit gängigen spektroskopischen Methoden aufgrund der einfachen Liganden schlüssige Strukturaussagen in der Regel nicht möglich sind, ist die Röntgenstrukturanalytik ein unentbehrliches Hilfsmittel. Besonderer Dank gebührt daher Prof. Dr. M. L. Ziegler (Heidelberg) und seinen Mitarbeitern für ihre stete Unterstützung praktisch von Anbeginn der Arbeiten sowie Dr. U. Klement (Regensburg). Ein besonderes Anliegen ist es mir, Prof. Dr. H. Brunner für die großzügige materielle und wohlwollende ideelle Förderung dieser Arbeiten zu danken, sowie Frau Karin Kilgert für die Erstellung des Manuskripts.

Eingegangen am 13. April 1989 [A 743]

- [1] Einen Einblick in die Strukturproblematik beim Fe-Mo-Cofaktor von Nitrogenase vermitteln z. B. folgende neuere Arbeiten: S. D. Conradson, B. K. Burgess, W. E. Newton, L. E. Mortenson, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7507; B. Hedman, P. Franck, S. F. Gheller, L. Roe, W. E. Newton, K. O. Hodgson, *ibid.* **110** (1988) 3798. Die synthetischen Ansätze zur Lösung des Problems sind zusammengefaßt in R. H. Holm, E. D. Simhon in T. G. Spiro (Hrsg.): *Molybdenum Enzymes*, Wiley, New York 1985, S. 1 ff.
- [2] F. E. Massoth, *Adv. Catal.* **27** (1978) 265; W. Eltzner, M. Breyses, M. Lacroix, C. Lequiler, M. Vrinat, A. Müller, E. Diemann, *Polyhedron* **7** (1988) 2405.
- [3] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **87** (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 322.
- [4] A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **46** (1982) 245.
- [5] a) M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **97** (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 742; b) A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 89.
- [6] J. Wachter, *J. Coord. Chem.* **15** (1987) 219.
- [7] a) F. Bottomley, J. Darkwa, L. Sutin, P. S. White, *Organometallics* **5** (1986) 2165; F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **28** (1988) 339; b) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* **6** (1987) 1165; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1297.
- [8] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, S. R. Wilson, *Organometallics* **6** (1987) 667.
- [9] D. M. Giolando, M. Papavassiliou, J. Pickardt, T. B. Rauchfuss, R. Steudel, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2596.
- [10] A. Shaver, J. M. McCall, *Organometallics* **3** (1984) 1823; F. Bottomley, G. O. Egharevba, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4353; F. Bottomley, D. F. Drummond, G. O. Egharevba, P. S. White, *Organometallics* **5** (1986) 1620.
- [11] F. Bottomley, T.-T. Chin, G. O. Egharevba, L. M. Kane, D. A. Pataki, P. S. White, *Organometallics* **7** (1988) 1214.
- [12] G. Erker, T. Mühlenernd, R. Benn, A. Rufinska, G. Tainturier, B. Gautheron, *Organometallics* **5** (1986) 1023; G. Erker, T. Mühlenernd, R. Nolte, J. L. Petersen, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) C 21.
- [13] N. Albrecht, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 89.
- [14] K. G. Muller, J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **111** (1976) 91.
- [15] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1** (1982) 1551; A. L. Rheingold, C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Acta Crystallogr. Sect. C* **42** (1986) 1878.
- [16] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenci, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1277.
- [17] M. Herberhold, M. Kuhnlein, *New J. Chem.* **12** (1988) 357.
- [18] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6321.
- [19] Y. V. Skripkin, I. L. Eremenko, A. A. Pasynskii, Y. T. Struchkov, V. E. Shklarov, *J. Organomet. Chem.* **267** (1984) 285.
- [20] H. Brunner, U. Klement, J. Wachter, M. Tsunoda, J.-C. Leblanc, unveröffentlicht; H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, unveröffentlicht.
- [21] W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.* **206** (1981) C 33.
- [22] H. Brunner, J. Wachter, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1765.
- [23] H. Brunner, H. Kauermann, W. Meier, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 183.
- [24] H. Brunner, J. Pfaunstsch, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **359** (1989) 179.
- [25] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haag, *Angew. Chem.* **97** (1985) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 228.
- [26] L. Y. Goh, T. W. Hambley, G. B. Robertson, *Organometallics* **6** (1987) 1051.
- [27] Komplexe mit einem MEM-Gerüst ( $\text{E} = \text{S, Se}$ ) sind zusammenfassend referiert in W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 56.
- [28] L. Y. Goh, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1474.
- [29] A. A. Pasynskii, I. L. Eremenko, Sov. Sci. Rev. Sect. B **10** (1987) 443.
- [30] R. B. King, M. Z. Iqbal, A. D. King, Jr., *J. Organomet. Chem.* **171** (1979) 53.
- [31] M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 998.
- [32] R. A. Schunn, C. J. Fritch, Jr., C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 892.
- [33] M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, M. C. Van Derveer, R. C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3064.
- [34] M. Rakowski DuBois, M. C. Van Derveer, D. L. DuBois, R. C. Haltiwanger, W. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7456.
- [35] M. D. Curtis, P. D. Williams, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2661.
- [36] K. Endrich, E. Guggolz, O. Serhadli, M. L. Ziegler, R. R. Korswagen, *J. Organomet. Chem.* **349** (1988) 323.
- [37] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* **1** (1982) 1107.

- [38] H. Brunner, J. Wachter, H. Wintergerst, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 77.
- [39] W. Tremel, R. Hoffmann, E. D. Jemmis, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1213.
- [40] A. E. Bruce, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3433.
- [41] D. L. DuBois, W. K. Miller, M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3429; J. M. Newsam, T. R. Halbert, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 491.
- [42] W. Beck, W. Danzer, G. Thiel, *Angew. Chem.* 85 (1973) 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 582; W. Danzer, W. P. Fehlhammer, A. T. Liu, G. Thiel, W. Beck, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1682; M. Rakowski DuBois, R. C. Haltiwanger, D. J. Miller, G. Glatzmeier, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5245.
- [43] E. O. Fischer, K. Ulm, H. P. Fritz, *Chem. Ber.* 93 (1960) 2167; F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5651.
- [44] M. Cousins, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.* 1964, 1567; C. Couldwell, K. Prout, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 933.
- [45] M. Herberhold, W. Kremnitz, U. Thewalt, A. Razawi, H. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 601.
- [46] K. Isobe, S. Kimura, Y. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* 331 (1987) 221.
- [47] J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 59; P. Gomez-Sal, E. de Jesus, A. Vazquez de Miguel, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco, *ibid.* 353 (1988) 191.
- [48] H. Arzoumanian, A. Baldy, M. Pierrot, J.-F. Petignani, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 327.
- [49] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111.
- [50] H. G. Alt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1795.
- [51] P. M. Treichel, G. R. Wilkes, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1182; D. L. Stevenson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3721.
- [52] a) H. Brunner, H. Kauermann, J. Pfautsch, J. Wachter, J. H. Enemark, C. G. Young, *J. Organomet. Chem.* 331 (1987) 45; b) L. D. Tanner, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1741.
- [53] C. G. Young, M. Minelli, J. H. Enemark, G. Miessler, N. Janietz, H. Kauermann, J. Wachter, *Polyhedron* 5 (1986) 407; C. J. Casewitt, M. Rakowski DuBois, R. A. Grieves, J. Mason, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1889.
- [54] M. Herberhold, B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 35.
- [55] H. Brunner, U. Klement, J. Pfautsch, J. Wachter, *Angew. Chem.* 99 (1987) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 230.
- [56] M. Herberhold, B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 301.
- [57] M. Herberhold, D. Reiner, K. Ackermann, U. Thewalt, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1281.
- [58] W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 297.
- [59] C. H. Wei, G. R. Wilkes, P. M. Treichel, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 900.
- [60] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1060.
- [61] a) H. Chanaud, A. M. Ducourant, G. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) 201; b) R. Weberg, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* 4 (1985) 1315.
- [62] P. J. Vergamini, R. Ryan, G. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1980; P. J. Vergamini, G. J. Kubas, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 261.
- [63] M. A. El-Hinnawi, A. A. Aruffo, B. D. Santarsiero, R. McAlister, V. Schomaker, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1585.
- [64] N. Janietz, *Dissertation*, Universität Regensburg 1989.
- [65] H. B. Abrahamson, M. C. Palazzotto, C. L. Reichel, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4123.
- [66] Vorstellungen über den radikalischen Abbau des  $S_8$ -Moleküls, die sich auf die Reaktion mit  $[Cp^*Ru(CO)]_2$  übertragen ließen, findet man z. B. bei C. Floriani, M. Fiallo, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1367.
- [67] H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 356 (1988) 85.
- [68] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2017.
- [69] T. B. Rauchfuss, D. P. S. Rodgers, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3114; J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 14.
- [70] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, C. Hecht, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 295.
- [71] R. M. Roder, *Dissertation*, Universität Wisconsin-Madison 1973; H. Ogino, H. Tobita, K. Yanagisawa, M. Shimoi, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5847.
- [72] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 708.
- [73] C. Bianchini, A. Meli, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1346.
- [74] a) H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 908; b) H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 347 (1988) 237; H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, *ibid.* 367 (1989) 197.
- [75] W. Rittner, A. Müller, A. Neumann, W. Bäther, R. C. Sharma, *Angew. Chem.* 91 (1979) 565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 530; S. Sarkar, M. A. Ansari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 342; M. A. Ansari, J. Chandrasekaran, S. Sarkar, *Polyhedron* 7 (1987) 471.
- [76] a) C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7313; b) T. B. Rauchfuss, T. D. Weatherill, S. R. Wilson, J. P. Zebrowski, *ibid.* 105 (1983) 6508.
- [77] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7800.
- [78] H. Brunner, A. Merz, J. Pfautsch, O. Serhadli, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2055; H. Ogino, H. Tobita, S. Inomata, M. Shimoi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 586.
- [79] H. Brunner, W. Meier, P. Weber, M. L. Ziegler, J. H. Enemark, C. G. Young, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 313.
- [80] a) M. McKenna, L. L. Wright, D. J. Miller, L. Tanner, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5329; b) C. J. Casewitt, R. C. Haltiwanger, J. Noordik, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* 4 (1985) 119.
- [81] J. C. V. Laurie, L. Duncan, R. C. Haltiwanger, R. T. Weberg, M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6234; R. T. Weberg, R. C. Haltiwanger, J. C. V. Laurie, M. Rakowski DuBois, *ibid.* 108 (1986) 6242; D. E. Coons, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* 6 (1987) 2417.
- [82] D. E. Coons, J. C. V. Laurie, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 283.
- [83] O. A. Rajan, M. McKenna, J. Noordik, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* 3 (1984) 831; L. D. Tanner, R. C. Haltiwanger, J. Noordik, M. Rakowski DuBois, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1736.
- [84] E. H. M. Badger, R. H. Friggit, W. S. B. Newling, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 197 (1949) 184.
- [85] F. E. Massoth, C. L. Kirby, *J. Catal.* 47 (1977) 300; F. E. Massoth, *ibid.* 47 (1977) 316; H. C. Kwart, G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *ibid.* 61 (1980) 128.
- [86] C. J. Casewitt, D. E. Coons, L. L. Wright, W. K. Miller, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* 5 (1986) 951.
- [87] G. J. Kubas, R. R. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6138.
- [88] J. Pfautsch, *Dissertation*, Universität Regensburg 1988.
- [89] H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, H.-P. Neumann, B. Nuber, M. L. Ziegler, unveröffentlicht.
- [90] G. J. Kubas, R. R. Ryan, K. A. Kubat-Martin, E. Larson, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7823.
- [91] H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 133.
- [92] C. M. Bolinger, T. D. Weatherill, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, C. S. Day, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 634.
- [93] B. K. Teo, G. Longoni, F. R. K. Chung, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1257.
- [94] H. Brunner, H. Kauermann, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* 265 (1984) 189.
- [95] H. Brunner, H. Kauermann, J. Wachter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 549.
- [96] H. Brunner, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) C41.
- [97] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 923.
- [98] J. A. Bandy, C. E. Davies, C. Green, M. L. H. Green, K. Prout, D. P. S. Rodgers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1395.
- [99] J. Darkwa, J. R. Lockemeyer, P. D. W. Boyd, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 141.
- [100] H. Brunner, R. Graßl, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, unveröffentlicht.
- [101] M. D. Curtis, P. D. Williams, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2853.
- [102] B. A. Cowans, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* 6 (1987) 995.
- [103] N. Janietz, J. Wachter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [104] Siehe beispielsweise G. J. Kubas, P. J. Vergamini, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2667; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 831.
- [105] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* 98 (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 363.
- [106] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727.
- [107] H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 335 (1987) 339.
- [108] Zusammenfassung katalytischer Anwendungen von Übergangsmetallkomplexen mit Sulfidoliganden: M. Rakowski DuBois, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1.
- [109] T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 67 (1981) 430.
- [110] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* 84 (1983) 386.
- [111] M. D. Curtis, J. E. Penner-Hahn, J. Schwank, O. Baralt, D. J. McCabe, L. Thompson, G. Waldo, *Polyhedron* 7 (1988) 2411.
- [112] T. R. Halbert, S. A. Cohen, E. I. Stiefel, *Organometallics* 4 (1985) 1689.