

Dikohlenstoffdisulfid (S=C=C=S): Stabilisierung und Isomerisierung in einem Cobaltkomplex**

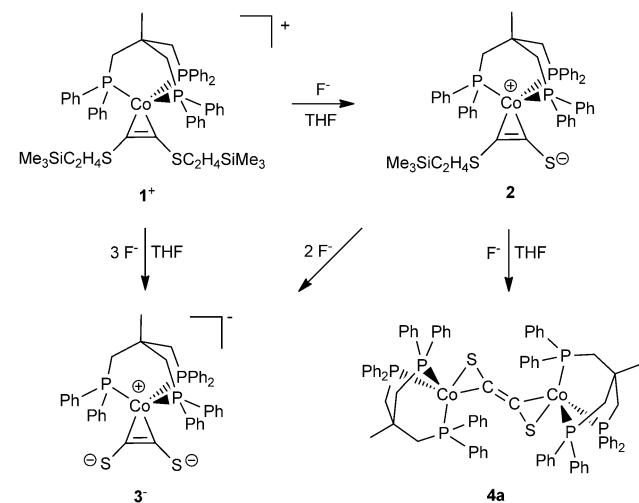
Wolfram W. Seidel,* Matthias J. Meel, Stephen R. Hughes, Florian Hupka und Alexander Villinger

Professor Gerhard Erker zum 65. Geburtstag gewidmet

Heterocumulene aus Kohlenstoff und terminalen Chalcogenatomen sind mäßig stabil, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome ungerade ist. C_3O_2 ($K_p = 7^\circ C$, zugänglich durch Dehydratisierung von Malonsäure^[1]) und C_3S_2 ($F_p = -0.5^\circ C$, erhältlich durch Glimmentladung in Gegenwart von CS_2 ^[2]) können bei tiefen Temperaturen isoliert und gehandhabt werden. Dagegen sind C_2O_2 und C_2S_2 sehr schwer zu fassen, was in naheliegender Weise auf den Tripletzgrundzustand und die damit einhergehende hohe Reaktivität zurückgeführt werden kann.^[3] Kohlenstoffsuboxide sind wegen der Beziehung zu Graphenoxid und CO_2 -freier Verbrennung von Kohlenwasserstoffen generell ein wichtiges Forschungsthema,^[4] und die Schwefelanaloga faszinieren durch den Bezug zum CS-Polymer.^[5] Durch die Untersuchung molekularer Verbindungen mit leicht abweichender Stöchiometrie wie C_6S_8 und C_8S_9 wurden wahrscheinliche strukturelle Grundmuster für $(CS)_n$ aufgedeckt.^[6] Dikohlenstoffdisulfid, C_2S_2 , hat darüber hinaus durch die Frage nach seinem elektronischen Grundzustand und der damit verbundenen Singulett-Tripletz-Lücke großes Interesse gefunden.^[3,7] Bis heute wurde C_2S_2 , das sich durch Blitzvakuumpyrolyse erzeugen lässt, entweder durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie^[8] nachgewiesen oder aber in einer Argonmatrix isoliert und durch eine Kombination aus IR- und UV-Spektroskopie und begleitende Ab-initio-Rechnungen charakterisiert.^[7,9] Während kleine, reaktive Schwefelspezies wie SO ,^[10] NS ,^[10d,11] PS ,^[12] oder S_2 ⁻^[13] in Komplexverbindungen stabilisiert werden konnten und CS-Komplexe etabliert sind,^[5,14] waren C_2S_2 -Komplexe bislang unbekannt. Im Rahmen unserer Arbeiten zu Acetylendithiolat(acdt²⁻)-Komplexen^[15] ist es uns nunmehr gelungen, Dikohlenstoffdisulfid in einem zweikernigen, bei Raumtemperatur stabilen

Cobaltkomplex zu erzeugen. Dabei fanden wir, dass sogar das koordinierte Dikohlenstoffdisulfid eine Neigung zur Isomerisierung zeigt.

Die Generierung von C_2S_2 -Bausteinen in Komplexen gelingt vorzugsweise durch Verwendung geeigneter Alkin-Komplexe mit Acetylendisulfiden und darauffolgende Entfernung der jeweiligen S-Schutzgruppen.^[15] Dementsprechend reagierte der Cobalt(I)-Alkin-Komplex $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^2-\text{C}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2)](\text{PF}_6)$, **1**, [Schema 1; triphos = 1,1,1-



Schema 1. Bildung von **4a** bei der Erzeugung eines acdt-Komplexes.

Tris(diphenylphosphanyl-methyl)ethan] mit einer äquimolaren Menge an $[\text{Bu}_4\text{N}]F$ in THF bereits bei $-40^\circ C$ schnell zum Neutralkomplex $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^2-\text{C}_2(\text{S})(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_3))]$, **2**, der ein terminales Schwefelatom trägt. Die Entfernung der zweiten Me_3Si -Ethylgruppe erwies sich als wesentlich langsamer und als empfindlich gegenüber der eingesetzten Menge an Fluoridsalz. Die Umsetzung des Komplexes **2** mit zwei Äquivalenten an $[\text{Bu}_4\text{N}]F$ in THF führte zum Acetylendithiolat-Komplex $(\text{Bu}_4\text{N})[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^2-\text{C}_2\text{S}_2)]$, $\text{Bu}_4\text{N}\cdot\text{3}$.^[15d] Bei der Verwendung nur eines Äquivalentes dagegen bildete sich nach massenspektrometrischem Befund überraschend ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung $[\text{Co}_2(\text{triphos})_2\text{C}_2\text{S}_2]$, **4a**.

Die Verbindung kristallisierte aus der Reaktionsmischung in einer Ausbeute von bis zu 43%. Eine Einkristall-Röntgenuntersuchung von **4a** deckte eine bislang unbeobachtete

[*] Prof. Dr. W. W. Seidel, Dr. A. Villinger
Universität Rostock, Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: wolfram.seidel@uni-rostock.de
Prof. Dr. W. W. Seidel, Dr. M. J. Meel, S. R. Hughes, Dr. F. Hupka
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Corrensstraße 28/30, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für M.J.M) für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt Dr. E. Bill (MPI Mülheim) für die Durchführung der SQUID- und EPR-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105055> zu finden.

Koordinationsweise der verbrückenden C_2S_2 -Einheit auf (Abbildung 1). Der C_2S_2 -Ligand liegt in einer *transoiden* Anordnung vor und koordiniert jeweils im η^2 -C,S-Modus an

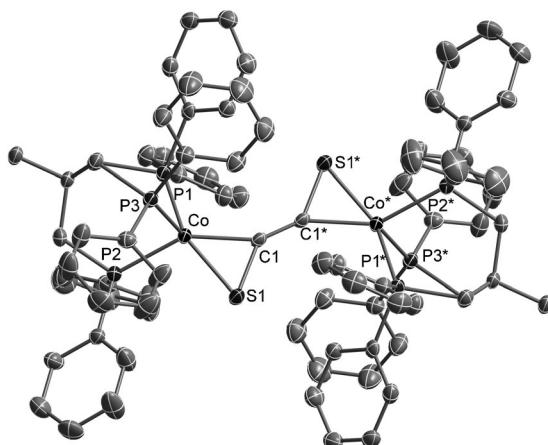


Abbildung 1. Molekülstruktur eines der kristallographisch unabhängigen Moleküle des Komplexes **4a** im Kristall **4a**·3.5THF. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 153 K. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: C1–C1* 1.318(5), C1–S1 1.719(2), Co1–C1 1.992(2), Co1–S1 2.185(1), Co1–P1 2.177(1), Co1–P2 2.194(1), Co1–P3 2.240(1), Co–Co* 5.172(1); C1*-C1–S1 137.4(3), C1*-C1–Co1 150.5(3).

beide Co-Zentren. Die Länge der zentralen C1-C2-Bindung beträgt für die beiden unabhängigen Moleküle im Kristall 1.318(5) und 1.316(5) \AA , in Einklang mit einer klassischen C=C-Bindung. Dementsprechend wird die Valenzfrequenz der zentralen C-C-Bindung im Raman-Spektrum bei 1571 cm^{-1} gemessen. Die Cobalt-Kohlenstoff- und die Cobalt-Schwefel-Abstände (Mittelwerte 1.981(2) \AA und 2.188(1) \AA) ähneln darüber hinaus denen, die für Side-on-Komplexe des CS_2 und verwandte Verbindungen bestimmt wurden.^[16] Die signifikant kürzeren Co-C(CS_2)-Bindungen in $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^2\text{-}CS_2)]$ (1.88(1) \AA) und in $[(\eta^5\text{-}C_5\text{H}_5)\text{-}(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-}CS_2)]$ (1.89(1) \AA) verraten jedoch eine noch schwächere Cobalt-Kohlenstoff-Wechselwirkung in **4a**. Der Komplex **4a** lässt sich dementsprechend am besten als ein Komplex des Dikohlenstoffdisulfids verstehen, in dem C_2S_2 durch eine doppelte Side-on-Koordination an die Cobalt-Triphos-Einheiten stabilisiert wird. Folglich kommt dem Cobalt die Oxidationsstufe 0 mit einer d^9 -Konfiguration zu, womit die beiden Komplexzentren als 17-Valenzelektronen-Spezies zu betrachten sind. Diese Auffassung wird durch das magnetische Moment gestützt, das bei Raumtemperatur im Festkörper zu $\mu_{\text{eff}} = 2.29 \mu_B$ bestimmt wurde. Dieser Messwert kommt entsprechend der Beziehung $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = g(S_1(S_1+1) + S_2(S_2+1))^{1/2}$ dem Erwartungswert von $2.45 \mu_B$ für zwei im Komplex gekoppelte $S = 1/2$ -Zentren ($g = 2$) nahe.

Hinweise auf einen denkbaren Bildungsweg für die zweikernige Verbindung **4a** aus **2** durch die Reaktion mit Fluoridionen lieferten ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen. Die Reaktionsmischung enthält außer dem Ausgangsstoff **2** (32 ppm) und dem acdt-Komplex **3** (-25 ppm) noch eine dritte Spezies (25 ppm), die dem Komplex H-3

zugeordnet werden kann, wobei die Herkunft der Protonen im Wassergehalt des $[\text{Bu}_4\text{N}]F$ begründet ist. Gemäß dieser Vorstellung lässt sich die Bildung von **4a** durch einen konzertierten Schritt unter Eliminierung von $\text{HS-C}\equiv\text{SC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_3$ von einer $\{(\text{triphos})\text{Co}\}$ -Einheit verstehen. Dieser Reaktionspfad wird bei einem Überschuss an Fluoridionen möglicherweise unterdrückt, wobei entweder die starke Basizität der Fluoridionen oder die schnellere Entfernung der Trimethylsilyl-ethyl-Gruppe im Komplex **2** ausschlaggebend ist.

Im festen Zustand ist der Komplex **4a** unter Inertbedingungen wochenlang stabil, Lösungen von **4a** in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 zeigen jedoch eine deutliche Farbveränderung von Braun nach Tiefrot innerhalb weniger Stunden. Eine UV/Vis-spektroskopische Verfolgung dieses Prozesses lässt durch die Beobachtung einer zunehmenden Intensität bei 525 nm und eines isosbestischen Punkts bei 485 nm auf eine kinetisch wohldefinierte Umwandlung schließen (Abbildung 2). Eine MALDI-massenspektrome-

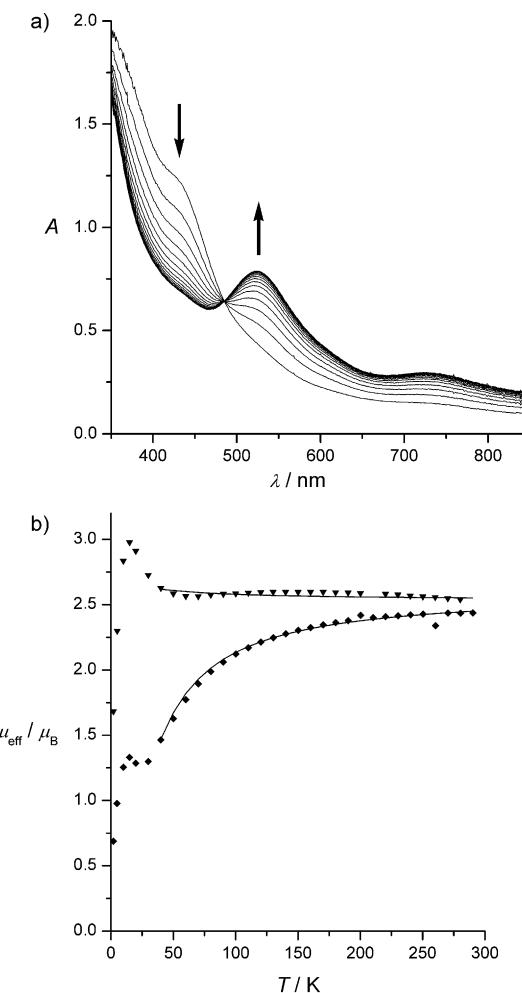


Abbildung 2. a) Absorptionsspektren zur Verfolgung der Umwandlung von **4a** in **4b** in CH_2Cl_2 . b) Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes; **4a** (Rauten), **4b** (Dreiecke), Linien: Simulation mit $H = -2\mathbf{J}\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \sum \mu_B g_i \mathbf{S}_i \mathbf{B}_i$ und $J = -38 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2.05$ für **4a** und $J = +10 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2.00/2.05$ für **4b** (das Verhalten bei $< 40 \text{ K}$ wurde nicht berücksichtigt).

trische Untersuchung des Endproduktes verriet jedoch eindeutig eine Molekülmasse von 1455 und damit eine unveränderte Zusammensetzung $[\text{Co}_2(\text{triphos})_2\text{C}_2\text{S}_2]$, was auf die Identität des neuen Komplexes **4b** als ein Isomer von **4a** hinwies. Auch das effektive magnetische Moment von $2.59\ \mu_{\text{B}}$, das in CH_2Cl_2 -Lösung mithilfe der Evans-Methode bestimmt wurde, erwies sich als vergleichbar mit dem von **4a**.

Temperaturabhängige magnetische Messungen mithilfe eines SQUID-Magnetometers ergaben jedoch ein unterschiedliches Verhalten von **4a** und **4b** (Abbildung 2). Der zweikernige Komplex **4a** zeigte erwartungsgemäß eine moderate antiferromagnetische Kopplung der beiden Spins mit $J = -38\ \text{cm}^{-1}$. Im Unterschied dazu und eher überraschend waren die beiden Spins im Komplex **4b** leicht ferromagnetisch gekoppelt ($J = +10\ \text{cm}^{-1}$), was auf eine deutliche Veränderung des Bindungsmodus der verbrückenden C_2S_2 -Einheit durch die im UV/Vis-Spektrum beobachtete Isomerisierung schließen ließ. Die Erzeugung geeigneter Kristalle des isomeren Komplexes **4b** für die Röntgenstrukturanalyse erwies sich als äußerst mühsam. Die Konnektivität der Verbindung, die aus der besten einer ganzen Reihe von Röntgenbeugungsuntersuchungen unzweifelhaft abgeleitet werden konnte, ist in Abbildung 3 gezeigt. Der C_2S_2 -Baustein nimmt nunmehr einen $\eta^2\text{-C,C'-}\kappa^2\text{-S,S'}$ -Verbrückungsmodus mit einer *cis*-Konfiguration der Schwefelonen ein, wie es bereits in anderen mehrkernigen Komplexen mit acdt^{2-} beobachtet wurde.^[15] Der fünfgliedrige Dithiolen-artige Chelatring ist weitgehend planar und koplanar mit dem Co_2 -Ring (Abweichung 1.1°). Die Bindungslängen Co-C und C1-C2 in der Alkinkomplex-Einheit (Co-C1 $1.781(6)\ \text{\AA}$, Co-C2 $1.773(6)\ \text{\AA}$, C1-C2 $1.353(8)\ \text{\AA}$) sind denen in verwandten acdt -Komplexen im Rahmen der Fehlertoleranz ähnlich. Die Abstände Co-S1 und Co-S2 ($2.328(2)\ \text{\AA}$, $2.315(2)\ \text{\AA}$) sind

dagegen deutlich größer als in vergleichbaren Cobalt-Dithiolen-Komplexen wie $[(\text{triphos})\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{n+}$ (2.216 bzw. $2.225\ \text{\AA}$ für $n=0$ und 2.164 bzw. $2.174\ \text{\AA}$ für $n=1$).^[17]

Die Bildung des dipolaren Komplexes **4b** aus dem zentrosymmetrischen **4a** ist offensichtlich abhängig vom Lösungsmittel, wobei als Triebkraft die höhere Stabilität des fünfgliedrigen Chelatringes in **4b** gegenüber derjenigen der ausschließlichen η^2 -Side-on-Bindung in **4a** in Frage kommt. Die Umwandlung muss eine Art Durchschwingen eines Kohlenstoff- und eines Schwefelatoms in der Tasche der beiden $[\text{Co}(\text{triphos})]$ -Einheiten einschließen. UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zufolge bildet sich der Komplex **4b** eigentlich nicht durch direkte Synthese aus **K-3** mit $[\text{Co}(\text{triphos})\text{Br}]$ in THF. Auch die Rückreaktion von **4b** nach **4a** lässt sich nicht beobachten, da beide Komplexe nur wenig in THF löslich sind.

Die Neigung von CS-Bausteinen zur redoxabhängigen Strukturisomerie ist erst kürzlich am System Tetrathiooxalat/Ethylentetrathiolat demonstriert worden.^[18] In diesem Zusammenhang wirft das unterschiedliche magnetische Verhalten der beiden Isomere die Frage auf, ob die Konstitutionsisomerie mit einer Valenzisomerie verbunden ist. Im Hinblick auf das magnetische Verhalten sind zwei alternative Formulierungen für **4b** vorstellbar: Einmal können beide Cobaltzentren in der Oxidationsstufe null mit neutralem C_2S_2 wie in **4a** vorliegen; sieht man dagegen die verbrückende Einheit als zweifaches Anion (acdt^{2-}) an, so koppelt ein Schwefel-koordiniertes Low-Spin-Co^{II}-Zentrum ($S = 1/2$)^[17] mit einem Kohlenstoff-gebundenen Co⁰-Zentrum ($S = 1/2$).

EPR-spektroskopische Untersuchungen von **4a** und **4b** erbrachten bis zu einer Temperatur von $30\ \text{K}$ allerdings keine verwertbaren Signale. Diese Beobachtung lässt sich mit einer hinreichend großen Nullfeldaufspaltung eines $S=1$ -Zustandes durch dipolare Kopplung der beiden Spins verstehen. Dabei könnten anisotrope Austauschwechselwirkungen zusätzlich zur Nullfeldaufspaltung beitragen. DFT-Rechnungen auf UB3LYP/6-31G(d)-Niveau stützen eine vergleichbare Ladungsverteilung in **4a** und **4b**. Eine natürliche Populationsanalyse (NPA) mit **4b** ergab eine weitgehend ausgeglichene Besetzung der $3d4s4p$ -Valenzorbitale an beiden Cobaltatomen (10.15 für Co-S und 10.02 für Co-C). Darüber hinaus zeigte eine NPA-Analyse mit **4a** sogar einen kleineren Besetzungswert für die entsprechenden Orbitale im Isomer **4a** (9.91). Die berechnete Spindichte der beiden Triplettspezies **4a** und **4b** ist überwiegend an den Cobaltzentren lokalisiert. Eine (4,4)-CAS-Rechnung mit dem verkleinerten Modellkomplex $[\text{Co}(\text{CH}(\text{CH}_2\text{PH}_2)_3)]_2(\mu\text{-C}_2\text{S}_2)$ bestätigt dieses Resultat (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Interessanterweise ist der Anteil der Spindichte im Brückenliganden in **4a** in der C_2S_2 -Ebene und in **4b** im π -System lokalisiert. Dieses Resultat könnte zur entgegengesetzten magnetischen Kopplung in Beziehung stehen. Dementsprechend erweist sich die Singulett-Broken-Symmetry-Lösung^[19] von **4a** in der Tat als energetisch stabiler als der Triplettzustand, während das Gegenteil auf **4b** zutrifft.

Wir konnten damit erstmals zeigen, dass sich Dikohlenstoffdisulfid bei Raumtemperatur durch Koordination stabilisieren lässt. Im Komplex **4a** weist der C_2S_2 -Ligand einen $\mu\text{-}\eta^2\text{-C,S-}\eta^2\text{-C',S'}$ -Bindungsmodus auf, über den zwei Cobalt-

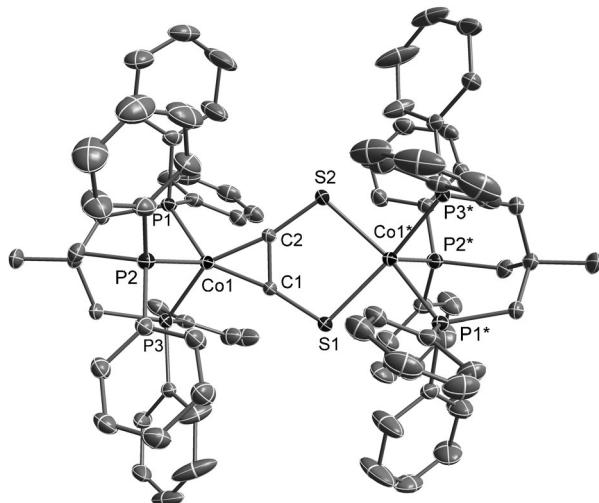


Abbildung 3. Molekülstruktur des Komplexes **4b** im Kristall **4b**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $153\ \text{K}$. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: C1-C2 $1.353(8)$, Co1-C1 $1.781(6)$, Co1-C2 $1.773(6)$, C1-S1 $1.687(6)$, C2-S2 $1.683(6)$, Co1*-S1 $2.328(2)$, Co1*-S2 $2.315(2)$, Co-P1 $2.181(1)$, Co-P2 $2.196(1)$, Co-P3 $2.187(1)$, Co-Co^* $4.729(1)$; C1-C2-S2 $123.8(5)$, C2-C1-S1 $122.9(5)$, S1-Co1*-S2 $87.3(1)$.

zentren miteinander verknüpft werden. Die Reaktivität des Dikohlenstoffdisulfids sogar im Komplex wird darüber hinaus deutlich, indem sich **4a** in polaren Lösungsmitteln über einen ungewöhnlichen Isomerisierungsschritt in den Komplex **4b** umwandelt. In **4b** nimmt der C₂S₂-Ligand eine *cis*-Konfiguration ein, was zu einem $\mu\text{-}\eta^2\text{-}C,C'\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'$ -Bindungsmodus führt. Weitere Untersuchungen zielen auf eine Synthese von Bis(thiocarbonyl)-Komplexen ausgehend von entsprechenden Dikohlenstoffdisulfid-Komplexspezies ab.

Ein eingegangen am 19. Juli 2011
Online veröffentlicht am 30. November 2011

Stichwörter: Brückenliganden · Cobalt · Koordinationsmodi · S-Liganden · Through-Bond-Wechselwirkungen

- [1] a) O. Diels, G. Meyerheim, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 355–363; b) H. Staudinger, S. Bereza, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 4461–4465; c) E. Ott, K. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1922**, *55*, 2126–2130; d) H. Hopff, G. Hegar, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 2016–2021.
- [2] a) B. von Lengyel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 2960–2968.
- [3] a) N. L. Ma, M. W. Wong, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3587–3589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3402–3404; b) D. Talbi, G. S. Chandler, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5872–5881; c) C. Trindle, *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *93*, 286–293.
- [4] a) A. Fridman, A. Gutsol, A. Dolgopolosky, E. Shtessel, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1242–1249; b) D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [5] E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 391–406.
- [6] a) D. D. Doxsee, C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, X. Yang, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5467–5471; b) J. Beck, J. Weber, A. B. Mukhopadhyay, M. Dolg, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 465–473; c) J. Beck, J. Daniels, A. Roloff, N. Wagner, *Dalton Trans.* **2006**, 1174–1180.
- [7] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1475–1477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1464–1466.
- [8] a) D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1384–1386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1337–1339; b) M. W. Wong, C. Wentrup, R. Flammang, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16849–16856.
- [9] a) C. Wentrup, P. Kambouris, R. A. Evans, D. Owen, G. Macfarlane, J. Chuche, J. C. Pommelet, A. B. Cheikh, M. Plisnier, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3130–3135; b) R. B. Bohn, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6452–6459.
- [10] Frühe Beispiele: a) L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 225–226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 226–227; b) W. A. Schenk, J. Leißner, C. Burschka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 787–788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 806–807; c) I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 234–235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 228–229; d) K. K. Pandey, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 445–502.
- [11] a) T. Chivers, F. Edelmann, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1661–1699; b) M. Herberhold, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *7*, 53–72; c) K. Dehnicke, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 729–743.
- [12] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042–2044.
- [13] J. T. York, E. C. Brown, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7923–7926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7745–7748.
- [14] a) P. V. Broadhurst, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1801–1846; b) W. Petz, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1689–1733; Poly(thiocarbonyl)-Komplexe: c) L. W. Yarbrough, G. V. Calder, J. G. Verkade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 705–706; d) A. E. Fenster, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 915–920; e) A. F. Hill, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **1996**, *15*, 3791–3797.
- [15] a) W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7976–7979; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7798–7800; b) W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Chem. Commun.* **2006**, 3999–4000; c) W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629; d) W. W. Seidel, M. J. Meel, F. Hupka, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 624–631.
- [16] a) H. Werner, K. Leonhard, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 291–298; b) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 739–740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 673–674; c) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2968–2975; d) H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, K. Ackermann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 873–879; e) R. Drews, F. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 369–382.
- [17] a) S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 641–652; b) V. Körner, A. Assam, G. Huttner, L. Zsolnai, M. Büchner, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1183–1192; c) C. A. Ghilardi, F. Laschi, S. Midollini, A. Orlandini, G. Scapacci, P. Zanotto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 531–540.
- [18] O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6088–6091; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5965–5968.
- [19] Eine explizite Bestimmung der Kopplungskonstanten würde eine weitergehende Behandlung erfordern entsprechend F. Neese, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 781–785.