

Schwefelabbau mit Halbsandwich-Komplexen des Mangans und Rheniums

Max Herberhold* und Bertram Schmidkonz

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth
 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 24. Mai 1988)

Abstract

The reaction of cyclo-octasulfur, S_8 , with halfsandwich compounds $[Cp^{(*)}M(CO)_2](THF)$ ($M = Mn, Re$; $Cp^* = C_5H_5$ or C_5Me_5) is interpreted as a degradation of S_8 by the nucleophilic 16-electron complex fragments $[Cp^{(*)}M(CO)_2]$. The preparation as well as the spectroscopic and structural characterization of the 3 types of product, $Cp^{(*)}M(CO)_2(S_2)$, $[Cp^{(*)}M(CO)_2]_2(\mu-S_2)$, and $[Cp^{(*)}M(CO)_2]_2(\mu-S)$, are described*.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Cyclo-oktaschwefel, S_8 , mit Halbsandwich-Verbindungen $[Cp^{(*)}M(CO)_2](THF)$ ($M = Mn, Re$; $Cp^* = C_5H_5$ oder C_5Me_5) lässt sich als Abbau des Schwefelrings durch die nukleophilen 16-Elektronen-Komplexfragmente $[Cp^{(*)}M(CO)_2]$ interpretieren. Es wird eine Übersicht gegeben über die Darstellung sowie die spektroskopische und strukturelle Charakterisierung der 3 entstehenden Produkttypen $Cp^{(*)}M(CO)_2(S_2)$, $[Cp^{(*)}M(CO)_2]_2(\mu-S_2)$, und $[Cp^{(*)}M(CO)_2]_2(\mu-S)$ *.

Einleitung

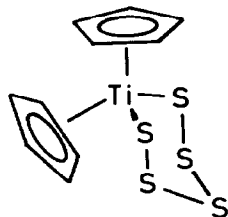
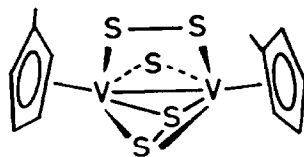
Übergangsmetallkomplexe mit substituentenfreien Schwefelliganden sind in grosser Zahl bekannt, und ihre strukturelle Vielfalt ist überwältigend [1–4]. Es ist aber bisher kaum möglich, die Entstehung definierter Schwefelkomplexe bei der

* Abkürzungen: Cp = Cyclopentadienyl, $\eta^5-C_5H_5$; Cp' = Methylcyclopentadienyl, $\eta^5-C_5H_4Me$; Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl, $\eta^5-C_5Me_5$; $Cp^{(*)}M(CO)_3$ wird als zusammenfassende Kurzschreibweise für die vier Komplexe $CpMn(CO)_3$, $CpRe(CO)_3$, $Cp^*Mn(CO)_3$ und $Cp^*Re(CO)_3$ verwendet.

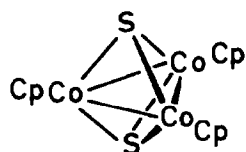
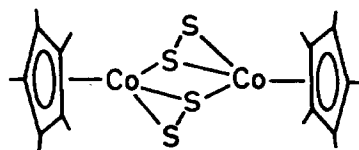
Reaktion mit elementarem Schwefel vorherzusagen oder mechanistisch zu erklären. Für eine systematische Untersuchung bieten sich die Umsetzungen von η^5 -Cyclopentadienylmetall- und η^5 -Pentamethylcyclopentadienylmetall-Verbindungen mit Cyclo-oktaschwefel an, weil die η^5 -Fünfring-Metall-Einheiten (CpM bzw. Cp^{*}M) bei der Reaktion mit S₈ in aller Regel erhalten bleiben und somit eine der Koordinations-Hemisphären des Metalls immer abgeschirmt ist. Diese Erfahrung hat sich auch bei allen Umsetzungen von Cyclopentadienyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienyl-carbonylmetall-Komplexen mit S₈ bestätigt, die besonders bei den Metallen der ersten Übergangsreihe in grosser Zahl durchgeführt wurden. Einige charakteristische Beispiele sind im folgenden zusammengestellt.

1. Übersicht über die Reaktionen von Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-carbonylmetall-Komplexen der ersten Übergangsreihe mit Cyclo-oktaschwefel

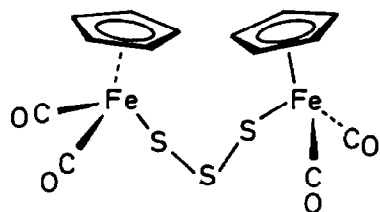
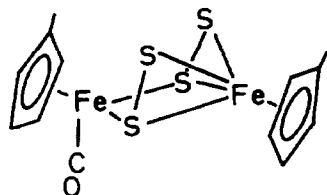
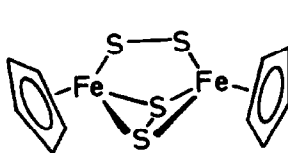
Die einkernigen Cyclopentadienyl-carbonylmetall-Verbindungen des Titans und Vanadiums reagieren mit S₈ unter völliger Decarbonylierung: Bei der Umsetzung von Cp₂Ti(CO)₂ mit Schwefel [3,5] bildet sich das besonders stabile Di(cyclopentadienyl)pentasulfidotitan, Cp₂Ti(S₅) (1), das auch ausgehend von anderen Di(cyclopentadienyl)titan-Komplexen wie Cp₂Ti(SH₂)₂ [6] oder Cp₂Ti(CH₃)₂ [7] mit überschüssigem Schwefel (eventuell unter Photolyse [7]) stets erhalten wird. (Eine vergleichende Beschreibung der Schwefelkomplexe des Titans findet sich in Ref. 3). Die Halbsandwich-Komplexe CpV(CO)₄ [8] und Cp^{*}V(CO)₄ [9,10] ergeben bei der Reaktion mit Schwefel in siedendem Toluol zweikernige Pentasulfido-Komplexe des Typs Cp₂(^{*})V₂S₅; nach der Röntgenstrukturanalyse an Cp₂V₂S₅ (2) sind alle Schwefelliganden brückenständig [11]. Die beständigen zweikernigen Pentasulfide entstehen auch bei der Thermolyse einkerniger Komplexe wie Cp₂VS₅ [5], Cp^{*}V₂S₅ [11] oder Cp₂^{*}VS₂ [12]. Bei der Photolyse von Cp^{*}V(CO)₄ (in Tetrahydrofuran bei 0 °C) lässt sich, zusätzlich zu Cp₂^{*}V₂S₅ (2), auch das thermisch empfindlichere Tetrasulfid Cp₂^{*}V₂S₄ isolieren [9]. (Eine Übersicht über schwefelreiche Bis(cyclopentadienylmetall)-Komplexe wird in Ref. 4 gegeben).

Cp₂TiS₅ (1)Cp₂V₂S₅ (2)

Ausgehend vom einkernigen Cyclopentadienylkobalt-Komplex CpCo(CO)₂ konnten bei der Reaktion mit *N,N'*-Di(*t*-butyl)schwefeldiimid, S(*N*^tBu)₂, als Schwefelquelle die Verbindungen Cp₃Co₃(μ₃-S)(μ₃-CO) und Cp₃Co₃(μ₃-S)₂ (3), erhalten werden, die μ₃-Sulfidbrücken enthalten [13]. Dagegen wird bei der Umsetzung des zweikernigen Komplexes Cp^{*}Co₂(μ-CO)₂, der eine Co=Co Bindung besitzt, ein Zweikernkomplex mit zwei Disulfidbrücken (4) isoliert [14,81].

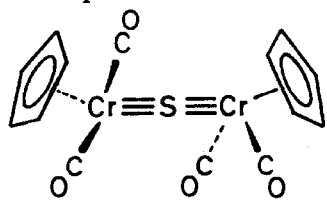
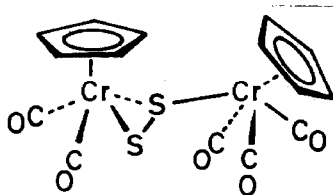

 $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})_2$ (3)

 $\text{Cp}^*_2\text{Co}_2(\mu\text{-S}_2)_2$ (4)

Die zweikernigen Cyclopentadienyl-carbonylmetall-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ und $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6$ reagieren beide bereitwillig mit Cyclo-oktaschwefel, wobei jedoch, je nach den Reaktionsbedingungen, sehr unterschiedliche Produkte erhalten werden. In Tetrahydrofuranlösung (THF) bildet sich aus $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ und S_8 bei 45–50 °C zunächst ein Zweikernkomplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_3)$ (5), in dem die beiden Eisenzentren nur über eine (gewinkelte) S_3 -Kette verknüpft sind [15]. In siedendem Toluol (111 °C) entsteht dagegen der offenbar thermodynamisch begünstigte, CO-freie Pseudokuban-Komplex $\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4$ [8,15,16]. Bei der Photolyse von $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ in Methanol wird primär ein Zweikernkomplex $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)_2(\text{CO})$ (6) gebildet, der, nach der Strukturanalyse des analogen Methylcyclopentadienyl-Komplexes, zwei unterschiedlich gebundene CpFe-Einheiten enthält [17,18]. Erst bei weiterer Bestrahlung entsteht unter erneuter Photodecarbonylierung der beständige Di(μ -disulfido)-Komplex $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)_2$ (7) [18,19]. Es ist bemerkenswert, dass bei der thermischen Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ mit S_8 in siedendem Toluol kein Pseudokuban, sondern der zu 7 analoge Zweikernkomplex $\text{Cp}^*_2\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)_2$ erhalten wird [14], der elektrochemisch zu $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (mit zwei zweifach zweizähligen S_2 -Liganden) oxidiert werden kann [82].

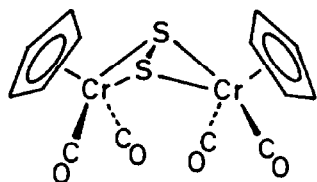
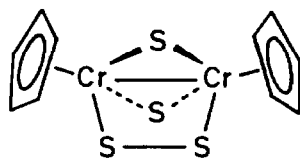

 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_3)$ (5)

 $\text{Cp}'_2\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)_2(\text{CO})$ (6)

 $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)_2$ (7)

Der zweikernige Chromkomplex $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6$, der nach der Röntgenstrukturanalyse eine lange Cr–Cr Einfachbindung (328.1(1) pm) besitzt [20] und in Lösung schon teilweise in die Radikale $\text{CpCr}(\text{CO})_3$ dissoziiert [21], reagiert in THF- oder Toluol-Lösung selbst bei tiefer Temperatur unmittelbar mit Cyclo-oktaschwefel [22,23]. Bei begrenztem Schwefelangebot ($\text{Cr}/\text{S} = 2/1$) wird nahezu ausschliesslich der μ -Sulfido-Komplex $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ (8) gebildet [22,23], der erstmals bei der Umsetzung von $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{Na}$ mit Trithiazyltrichlorid, $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$, erhalten worden

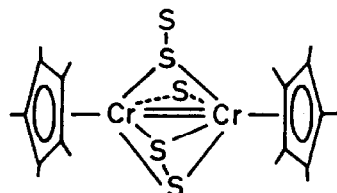
war [24] und wegen der üblichen (aber nicht unumstrittenen) Formulierung der nahezu linearen CrSCr-Brücke (174°) mit Cr≡S-Dreifachbindungen viel diskutiert wird (vgl. Ref. 25). Bei Anwesenheit von mehr Schwefel ($\text{Cr/S} = 2/2$ bzw. $2/>2$) ist jedoch der μ -Disulfido-Komplex $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-S}_2)$ (**9**) das nahezu einzige Primärprodukt der Umsetzung [22,23].


 $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ (**8**)

 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}(\mu\text{-S}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (**9**)

Der unsymmetrische μ -Disulfido-Komplex **9** kann unter Desulfurierung in **8** oder unter Decarbonylierung in **10** übergehen [23]. Alle Zweikernkomplexe haben das Bestreben, kuban-artige Vierkernkomplexe zu bilden. So wandelt sich $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ (**8**) thermisch (in Toluol bei 100°C) über die Stufe $\text{Cp}_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_3\text{-S})_2$ (**11**) in $\text{Cp}_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-S})_4$ (**12**) um [23,26]. Andererseits lässt sich bei der Bestrahlung einer THF-Suspension von **8** und S_8 (unterhalb -10°C) auch ein schwefelreicher, CO-freier Komplex $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ (**13**) erhalten [27].


 $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ (**10**)

 $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-S}_2)$ (**13**)

Alle Cyclopentadienylchrom-Komplexe **8**–**13** sind strukturanalytisch abgesichert. Die analogen Pentamethylcyclopentadienylchrom-Komplexe, die **8**, **9** und **10** entsprechen, sind über die Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\text{K}$ mit $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ zugänglich [28,29; vgl. auch 30]. Dagegen führt die direkte Reaktion der Zweikernverbindung $\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2(\text{CO})_4$, die mit Cr≡Cr-Dreifachbindung zu formulieren ist, mit Schwefel in Toluol-Lösung zu einem zweikernigen, CO-freien Produkt $\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2\text{S}_5$ (**14**), das drei verschiedene Arten von Schwefelbrücken enthält [31]. Durch Desulfurierung entsteht aus **14** der zweikernige Tetrasulfid-Komplex $\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S}_2)$ (**15**) [32]. Sowohl **14** als auch **15** gehen unter H_2 -Atmosphäre in einen Pseudokuban-Komplex $\text{Cp}_4^*\text{Cr}_4(\mu_3\text{-S})_4$ über [32]. (Vgl. auch [83]).


 $\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2\text{S}_5$ (**14**)

Bei der Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-CO})_2$ mit Schwefel lässt sich nur in geringer Ausbeute ein paramagnetischer Dreikern-Cluster $\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\mu\text{-S})_2$ erhalten [33], der wie der Kobaltkomplex $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu\text{-S})_2$ (3) [13] zwei μ_3 -Sulfidbrücken enthält.

Im Gegensatz zu allen bisher erwähnten Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-carbonylmetall-Komplexen (der Metalle Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni) reagieren die sehr beständigen Halbsandwich-Verbindungen des Mangans, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$, unter vergleichbaren thermischen Bedingungen (siedendes Toluol) nicht mit Schwefel. Die Reaktion lässt sich jedoch durch eine photolytische Decarbonylierung (vgl. [34,35]) auslösen: Anders als die Stammkomplexe $\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_3$ greifen die unter Bestrahlung entstehenden, koordinativ ungesättigten 16-Elektronen-Komplexfragmente $[\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_2]$, die in THF-Lösung als Solvens-Addukte $[\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_2](\text{THF})$ intermediär stabilisiert werden, den Achtring des Cyclo-oktaschwefels auch bei niedrigen Temperaturen an. Da die Schwefelverbindungen der $[\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragmente gegen Decarbonylierung recht beständig sind, sollte das System $[\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_2](\text{THF})/\text{S}_8$ Aussagen über die Entstehung und gegenseitige Umwandlung der bisher bekannten Halbsandwich-Mangan-Komplexe mit substituentenfreien Schwefelliganden möglich machen. Im folgenden sind die bisherigen Erfahrungen mit den Schwefelkomplexen der Fragmente $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$ und $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) zusammengefasst.

2. Die Produkte der Reaktion von Cyclo-oktaschwefel mit den Halbsandwich-Komplexen $[\text{CpM}(\text{CO})_2](\text{THF})$ und $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2](\text{THF})$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)

Bei der Umsetzung der THF-stabilisierten Komplexfragmente $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]$ mit S_8 in THF-Lösung lassen sich 3 Arten von Schwefelkomplexen (A–C) erhalten, in denen das Verhältnis Metall zu Schwefel 1/2 (A), 1/1 (B) oder 2/1 (C) beträgt. Die Reaktionsprodukte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Von den 12 möglichen Produkten der Zusammensetzung A, B und C konnte nur der einkernige Komplex “ $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ ” bisher nicht dargestellt werden.

Der am längsten bekannte Komplex in dieser Reihe ist der smaragdgrüne Zweikernkomplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ (Typ C), der sich ausgehend von verschiedenen Schwefelverbindungen [36–40,53], aber auch mit S_8 selbst erhalten lässt [37,38]. Erstaunlicherweise wurde die Bildung des S_2 -verbrückten, olivgrünen Produkts $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ (Typ B), das bei der Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragmenten mit S_8 ebenfalls entsteht, lange nicht zur Kenntnis

Tabelle 1

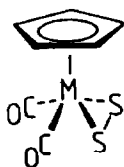
Reaktionsprodukte des Schwefelabbaus mit Komplexfragmenten $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)

Fragment	Komplextyp			Nebenprodukte
	A	B	C	
$[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$	–	$[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)^a$	$[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$	
$[\text{CpRe}(\text{CO})_2]$	$\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{S}_2)^a$	$[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)^b$	$[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})^a$	$[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2\text{S}_8^a$
$[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]$	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$	$[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$	$[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$	
$[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]$	$\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)^a$	$[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)^b$	$[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$	$[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2\text{S}_8$

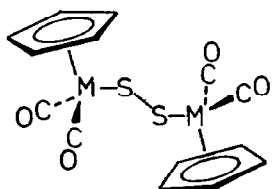
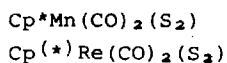
^a Struktur im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. ^b Gemisch zweier (vermutlich strukturerer) Formen.

genommen; dieser Dischwefelkomplex war erstmals 1980 unter Verwendung von Carbonylsulfid, COS, als Schwefelquelle dargestellt worden [39,40]. Die 3 Cyclopentadienylrhodium-Verbindungen $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ (Typ A), $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ (Typ B) und $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_2\text{S}_2$ wurden zuerst aus dem Diethylether-stabilisierten Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{CO})_2](\text{Et}_2\text{O})$ durch Umsetzung mit S_8 oder COS erhalten [41,42]; ihre röntgenographische Strukturbestimmung war eine wichtige Voraussetzung für die systematische Erfassung aller hier beschriebenen Derivate mit substituentenfreien Schwefel-Liganden.

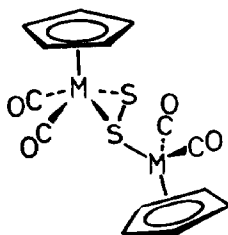
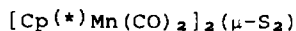
Konsistente Aussagen über den räumlichen Bau der in Tab. 1 zusammengestellten Schwefelkomplexe lassen sich, aufbauend auf einige röntgenographisch bestimmte Strukturen, durch Vergleich der charakteristischen Absorptionsmuster der $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Lösungsspektren machen. Die spektroskopischen Daten aller Schwefelkomplexe sind in Tab. 2 angegeben; die typischen $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster einiger Zweikernkomplexe in THF-Lösung finden sich in Fig. 1. Bei allen zweikernigen Komplexen (Typ B und C) ergibt sich aus den IR-Lösungsspektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich, dass die beiden Komplexfragmente $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]$ nicht als iso-



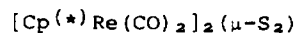
A



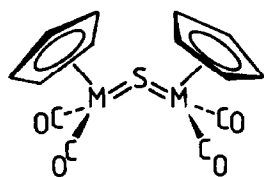
B



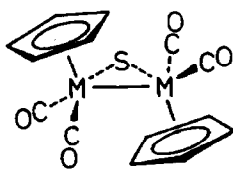
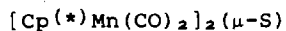
B



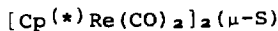
(Strukturvorschlag für eine der beiden Formen)



C



C



lierte Einheiten vorliegen, sondern über die Schwefelbrücke elektronisch miteinander gekoppelt sind (vgl. [25]).

Die Struktur der einkernigen Komplexe des Typs A ist eindeutig, nachdem in beiden Rheniumkomplexen, $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ [41] und $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ [43], ein "side-on" η^2 -koordinierter Dischwefel-Ligand röntgenographisch nachgewiesen wurde. Es besteht kein Zweifel, dass $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ [44,45] dieselbe Molekülstruktur besitzt. Eine η^1 -Koordination eines S_2 -Liganden an nur ein Metall ist bisher nicht bekannt [2].

Die Struktur der zweikernigen Mangankomplexe des Typs B ist ebenfalls klar; nach den analogen Mustern der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im IR-Spektrum ist $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ wohl ebenso gebaut wie das röntgenographisch charakterisierte $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ [40]. Dagegen ist das IR-Lösungsspektrum des Rheniumkomplexes $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ so viel komplizierter, dass in der THF-Lösung mindestens zwei Spezies vorliegen müssen (Fig. 1). In ähnlicher Weise scheinen beim analogen Tellurkomplex $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Te}_2)$ zwei Strukturisomere gebildet zu werden [46]. In KBr-Verreibung werden für $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ vier gleich intensive Carbonyl-Absorptionen bei 1993, 1923, 1901 und 1841 cm^{-1} beobachtet, und in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (in CDCl_3 -Lösung) lassen sich zwei etwas unterschiedliche Cp^* -Ringliganden erkennen. Es wird versuchsweise angenommen, dass eine der beiden Formen von $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ eine unsymmetrisch koordinierte S_2 -Einheit enthält. Dieser Strukturvorschlag entspricht der röntgenographisch bestimmten Struktur eines der beiden Isomeren des Tellurkomplexes $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Te}_2)$ [46] und trägt auch der Tatsache Rechnung, dass kinetisch labile Zweikernkomplexe wie $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}(\mu\text{-S}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (9) [22,23] bzw. die entsprechende Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindung [28,29] eine solche unsymmetrisch koordinierte S_2 -Brücke enthalten. (Die Cyclopentadienyl-Verbindung $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ konnte bisher nur in sehr geringer Menge erhalten und nur IR-spektroskopisch identifiziert werden.)

Auch die Struktur der zweikernigen Schwefelkomplexe des Typs C ist offenbar in Abhängigkeit von der Natur des Metalls unterschiedlich. Bei $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ liegt im Festkörper eine Struktur mit einem geschlossenen Re_2S -Dreieck vor [42]. Der entsprechende Cp^* -Komplex kann aufgrund des analogen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmusters ebenso mit einer Re-Re-Bindung formuliert werden. Dieselbe Bandenform wie für $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ wird für andere Zweikernverbindungen $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-L})$ ($\text{L} = \text{O}$ [47,48], Se [49], Te [49] und CO [50]) beobachtet, die alle eine Re-Re-Bindung in einem geschlossenen Re_2S -Dreieck besitzen; auch der Mangankomplex $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CH}_2)$ [51] hat dasselbe $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster. Im IR-Lösungsspektrum von $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ sind die beiden intensitätsschwachen Banden (vgl. Fig. 1) allerdings nur als Schultern zu erkennen.

Leider liegen keine Röntgenstrukturanalysen für die zweikernigen Mangan Komplexe $[\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ (Typ C) vor. Da sich ihre Absorptionsmuster im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums aber deutlich von denen der erwähnten Rheniumkomplexe $[\text{Cp}^{(*)}\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ unterscheiden, muss eine andersartige Struktur in Betracht gezogen werden. Es wird nun angenommen, dass die Mangan Komplexe, im Gegensatz zu einer früheren Vermutung [40], die offene Struktur besitzen, die für den Schwefelmonoxid-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SO})$ [38,52,53] röntgenographisch nachgewiesen [52,53] wurde und die mit zwei $\text{Mn}=\text{S}$ -Doppelbindungen (ohne Metall-Metall-Bindung) formuliert werden kann. Die beiden zwei-

(Fortsetzung s. S. 310)

Tabelle 2
Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Komplex	Farbe ^a	Infrarot $\nu(\text{CO})^a$ (cm^{-1})	$k(\text{CO})^b$ ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)	¹ H-NMR ^c		¹³ C-NMR ^c		EI-MS ^d
				$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (ppm)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (ppm)	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (ppm)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (ppm)	
CpMn(CO) ₃	gelb	2021s, 1934vs	15.57	—	—	—	82.8	
CpRe(CO) ₃	farblos	2022s, 1926vs	15.49	—	—	—	84.4 /	336(M ⁺) ^e
Cp [*] Mn(CO) ₃	gelb	2004s, 1917vs	15.30	—	—	10.2	95.4	274(M ⁺)
Cp [*] Re(CO) ₃	farblos	2008s, 1912vs	15.27	—	—	10.7	98.4	406(M ⁺)
[CpMn(CO) ₂](THF)	weinrot	1928vs, 1852vs	14.43	—	—	—	—	
[CpRe(CO) ₂](THF)	gelb	1912vs, 1839vs	14.21	—	—	—	—	
[Cp [*] Mn(CO) ₂](THF)	weinrot	1907vs, 1834vs	14.13	—	—	—	—	
[Cp [*] Re(CO) ₂](THF)	gelb	1894vs, 1823vs	13.95	—	—	—	—	
CpRe(CO) ₂ (S ₂)	braunrot	2013vs, 1942vs	15.80	—	—	—	90.2 /	372(M ⁺) /
Cp [*] Mn(CO) ₂ (S ₂)	braun	1997vs, 1950vs	15.73	—	—	9.8	102.0	310(M ⁺)
Cp [*] Re(CO) ₂ (S ₂)	braunrot	1997vs, 1925vs	15.53	—	—	10.3	103.6	442(M ⁺)
[CpMn(CO) ₂] ₂ (μ -S)	smaragdgrün	2007vs, 1951vs, 1929w	—	—	—	—	—	384(M ⁺)
[CpRe(CO) ₂] ₂ (μ -S)	grün	1980vw,sh, 1956vs, 1904vs, 1890vw,sh	—	—	—	—	89.3 /	648(M ⁺) /
[Cp [*] Mn(CO) ₂] ₂ (μ -S)	smaragdgrün	1988vs, 1933vs, 1910w,sh	—	—	—	—	—	524(M ⁺)
[Cp [*] Re(CO) ₂] ₂ (μ -S)	goldgelb	1963w, 1930vs, 1886s, 1865w	—	—	—	10.3	100.3	788(M ⁺)

[CpMn(CO) ₂] ₂ (μ -S ₂)	olivgrün	1990m, 1948vs, 1930s	5.32 ^s	—	91.0 g	556(M ⁺)
[Cp* ₂ Mn(CO) ₂] ₂ (μ -S ₂)	olivgrün	1969m, 1933vs, 1912s	1.96/	10.3/	103.1/	820(M ⁺)
[Cp* ₂ Re(CO) ₂] ₂ (μ -S ₂)	rotviolett	2006s, 1998m,sh, 1991m,sh,	1.95	10.1	96.8	
(Isomerenmischung)		1939s, 1924vs, 1906s, 1852vs	4.36(5)/	—	86.1/	786(M ⁺)
[Cp* ₂ Re(CO) ₂] ₂ [S ₂ [CpMn(CO) ₂]	blaugrün	1994m, 1935vs,	1.94(15)	10.1	103.1	720(M ⁺) ^f
		1921m,sh, 1874m	4.67 ^f	—	93.0 ^f	836 ^k
[CpRe(CO)] ₂ S ₅	braun	1920vs ^{f,h}	1.83	10.8	103.6	(M ⁺ - 2CO - 2S)
[Cp* ₂ Re(CO)] ₂ S ₈	orange	1934vs ⁱ				
$\nu(\text{SO})^j$ (cm ⁻¹)						
[CpMn(CO) ₂] ₂ (μ -SO)	violett	2007vs, 1955vs,	4.77 ^{m,n}	—	—	400(M ⁺) ^m
		1935m, 1920w,sh				
[Cp* ₂ Mn(CO) ₂] ₂ (μ -SO)	violett	1986vs, 1936vs,	1.75	9.9	97.8	540(M ⁺)
		1918w, 1901w				
[CpRe(CO)] ₂ (μ -SO ₂)	orange	2003w, 1978vs,	5.59	—	92.2	680(M ⁺)
		1937s, 1917w,sh				
[Cp* ₂ Re(CO)] ₂ (μ -SO ₂)	orange	1986w, 1956vs,	2.01	9.8	102.0	820(M ⁺)
		1921s, 1895w				

^a THF-Lösung. ^b Berechnete [80] Valenzkraftkonstante. ^c CDCl₃-Lösung, 0 °C. ^d Masse des schwersten Ions, bez. auf ⁵⁵Mn und ¹⁸⁷Re. ^e Ref. 76. ^f Ref. 42. ^g Aceton-d₆-Lösung, bez. auf int. TMS; Raumtemperatur, Ref. 40. ^h Et₂O-Lösung. ⁱ CH₂Cl₂-Lösung. ^k m/e 956 im FD-MS ($\hat{=}$ M⁺). ^l KBr-Verreibung. ^m Ref. 52. ⁿ Bei -40 °C.

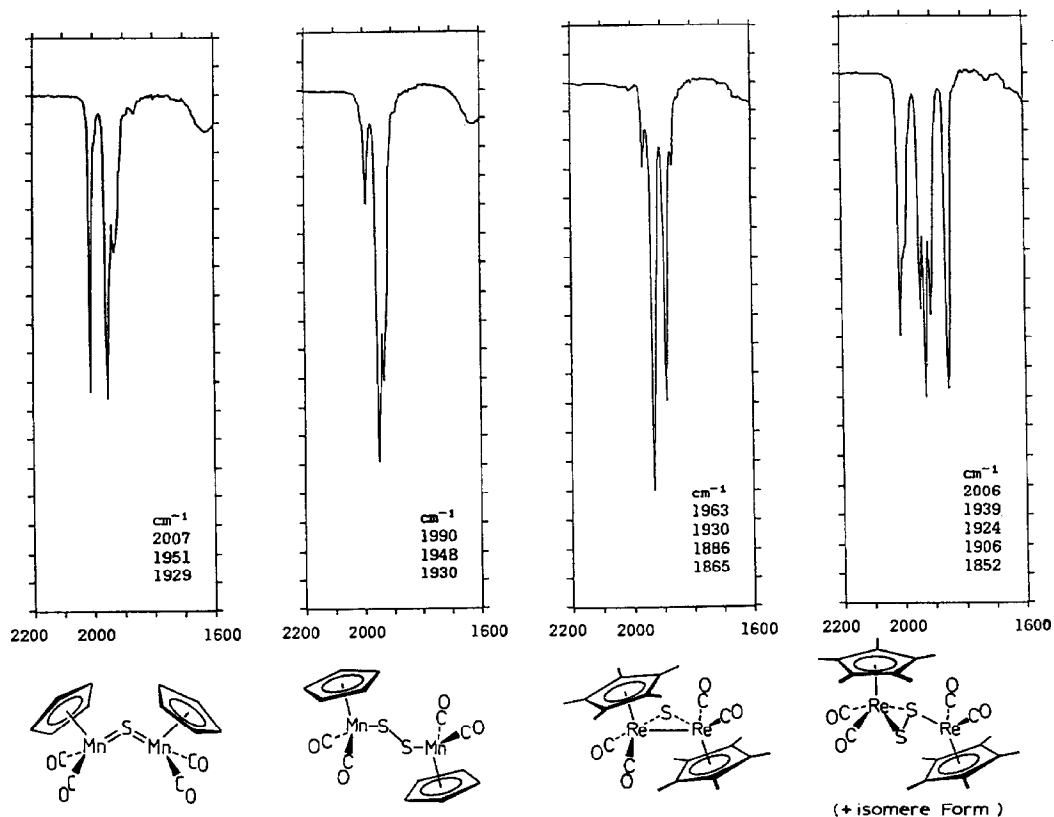
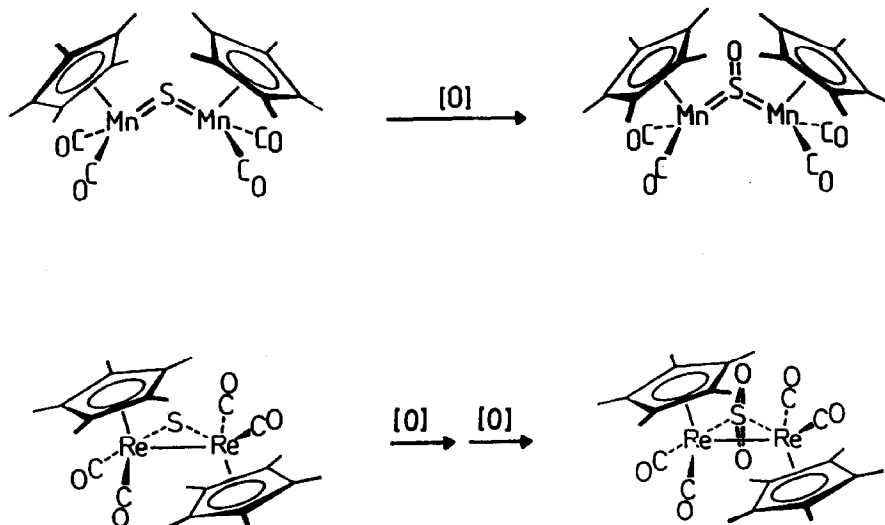


Fig. 1. Muster der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im IR-Spektrum (THF-Lösung).

kernigen Schwefelkomplexe $[\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ sind demnach mit Schwefeldioxid, SO_2 , isolobal, während die Komplexe $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SEt})^+$ [54], $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CH}_2)$ [51] und $[\text{Cp}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CCHR})$ [55–57], die alle nachweislich im Festkörper eine Mn–Mn-Bindung besitzen, ebenso wie die Rheniumkomplexe $[\text{Cp}^{(*)}\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ mit der Dreiring-Verbindung Thiiran isolobal sind. Formal fungiert die Schwefelbrücke in den Mangankomplexen $[\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ als Vierelektronen-, in den Rheniumkomplexen $[\text{Cp}^{(*)}\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ als Zweielektronenligand. Unterschiedliche Bindungsverhältnisse dieser Art sind bei den analogen Tellurkomplexen $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Te})$ [58] und $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Te})$ [46] auch durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt worden.

Mit der hier getroffenen Strukturzuordnung steht die Beobachtung in Einklang, dass die Mangankomplexe $[\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ mit 3-Chlor-perbenzoesäure nur zum SO-verbrückten $[\text{Cp}^{(*)}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SO})$ [38,45], die Rheniumkomplexe $[\text{Cp}^{(*)}\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ dagegen bis zum SO_2 -verbrückten $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SO}_2)$ oxidiert werden.

Die Oxidation des Rheniumkomplexes $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ verläuft wahrscheinlich über eine Schwefelmonoxid-Zwischenstufe; im Falle des (weniger oxidationsempfindlichen) $[\text{Cp}\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ lässt sich nach Zugabe von nur 1 Äquivalent 3-Chlor-perbenzoesäure im Gemisch von Ausgangsmaterial und $[\text{Cp}\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-$



SO₂) eine weitere Verbindung in der THF-Lösung nachweisen, die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1960 und 1923 cm⁻¹ besitzt und als [CpRe(CO)₂]₂(μ -SO) angesehen werden kann. Diese IR-Banden verschwinden bei Zugabe eines weiteren Äquivalents der Persäure.

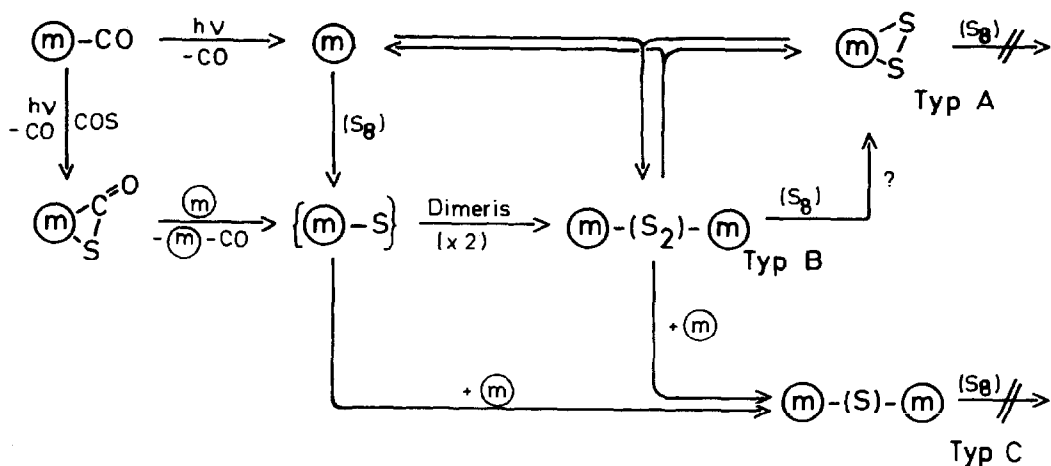
Sowohl für die Oxidation brückenständiger Schwefel-Liganden zu Schwefelmonoxid- [59,60] oder Schwefeldioxid-Brücken [61] als auch für die Oxidation von Schwefelmonoxid- zu Schwefeldioxid-Brücken [53] gibt es Präzedenzfälle. (Literaturbeispiele zur Oxidation von Schwefel- und Schwefelmonoxid-Liganden finden sich in Ref. 62).

Nur im Falle der Rheniumverbindungen konnten auch schwefelreichere Zweikernkomplexe erhalten werden. Für den braunen Cyclopentadienyl-Komplex [CpRe(CO)₂]₂S₅ ergibt die Röntgenstrukturanalyse eine Verknüpfung der beiden [CpRe(CO)]-Einheiten über eine S₂- und über eine S₃-Brücke [41,42]. Die Molekülstruktur der orangen Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindung, [Cp*Re(CO)₂]₂S₈, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Felddesorptions-Massenspektrum sichergestellt wurde, ist noch nicht bekannt. Nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind die beiden Cp*-Ringliganden äquivalent; im IR-Spektrum wird nur eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption (1934 cm⁻¹ in CH₂Cl₂) beobachtet.

3. Überlegungen zum Ablauf der Reaktion von Cyclo-octaschwefel mit den Halbsandwich-Komplexen [CpM(CO)₂](THF) und [Cp*M(CO)₂](THF) (M = Mn, Re)

Die bisherigen Erfahrungen über die Bildung und Reaktivität der verschiedenen Schwefelkomplexe (A–C) im System [Cp^(*)M(CO)₂]/S₈ lassen sich versuchsweise in Form des Schemas 1 zusammenfassen. Folgende Beobachtungen sind bemerkenswert:

1. Es hängt vom Verhältnis M/S ab, welches Produkt (A, B oder C) im Reaktionsgemisch dominiert: Bei Schwefelüberschuss (M/S = 1/≥ 8) können Komplexe des Typs A, Cp^(*)Mn(CO)₂(S₂) und Cp^(*)Re(CO)₂(S₂), (allerdings nicht



Schema 1. Übersicht über die im System $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]/\text{S}_8$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) bei Raumtemperatur beobachteten Umsetzungen; $(\text{M}) = [\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]$. Lösungsmittel THF.

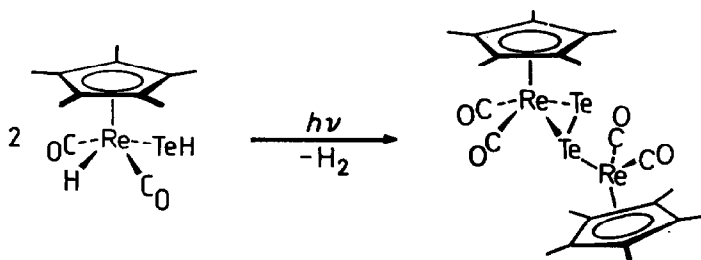
“ $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ ” erhalten werden. Bei begrenztem Schwefelangebot ($\text{M}/\text{S} = 1/\leq 1$) werden bevorzugt Zweikernkomplexe (Typ B oder C) gebildet. Die gegenseitige Umwandlung zwischen A und B ist reversibel.

2. Die einkernigen Dischwefelkomplexe des Typs A reagieren nicht weiter mit Schwefel, wohl aber mit THF-stabilisierten Komplexfragmenten $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]$ unter Bildung der zweikernigen Dischwefelkomplexe des Typs B. Auf diese Weise sind auch gemischte Zweikernkomplexe wie $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-S}_2)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ zugänglich. Die zweikernigen Monoschwefelverbindungen des Typs C nehmen (zumindest bei Raumtemperatur) ebenfalls keinen Schwefel mehr auf und reagieren erwartungsgemäss auch nicht mit weiteren 16-Elektronen-Komplexfragmenten; sie sind bei Schwefelunterschuss das beständige Endprodukt. Die zweikernigen μ -Dischwefel-Komplexe des Typs B reagieren mit S_8 unter Bildung von Komplexen des Typs A, allerdings nicht in den Fällen, in denen “ $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ ” entstehen würde, wie bei $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ oder $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-S}_2)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$. Sie setzen sich auch langsam mit $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]$ zu den beständigen Komplexen des Typs C um.

3. Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2](\text{THF})$ mit S_8 -Überschuss in THF-Lösung lassen sich nacheinander $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ und $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums beobachten. Das zeigt, dass der zweikernige Dischwefelkomplex des Typs B die Vorstufe des einkernigen Dischwefelkomplexes des Typs A ist.

Der entscheidende Primärschritt bei der Bildung von schwefelhaltigen Mangan- und Rheniumkomplexen ist die Spaltung des S_8 -Rings. Die reaktiven 16-Elektronen-Komplexfragmente $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]$ können als Nukleophile fungieren [25,35]; nach den $\nu(\text{CO})$ -Valenzabsorptionen bzw. den Kraftkonstanten $k(\text{CO})$ ihrer Derivate (Tabelle 1) nimmt die Lewis-Basizität in der Reihe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$, $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]$, $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]$, $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]$ zu. Es liegt daher nahe, die Reaktion dieser Komplexfragmente mit S_8 als nukleophilen Schwefelabbau zu interpretieren und sie den wohlbekannten Abbaureaktionen [63,64] durch Nukleophile wie PPh_3 , CN^- oder SO_3^{2-} an die Seite zu stellen, die zu Ph_3PS , SCN^- bzw. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ führen. Das demnach zu erwartende Produkt $\{\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2\text{S}\}$ ist allerdings nicht fassbar.

Für die intermediäre Bildung eines einkernigen Schwefelkomplexes $\{\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2\text{S}\}$ (Schema 1) gibt es jedoch indirekte Argumente: Zum einen lässt sich die gesamte Produktpalette der Komplextypen A, B und C in gleicher Weise erhalten, wenn man anstelle von Schwefel, S_8 , von Carbonylsulfid, $\text{S}=\text{C}=\text{O}$, als Schwefelquelle für die Reaktion mit $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]$ ausgeht [39–42]. Bei tiefer Temperatur entsteht vermutlich zunächst ein SCO-Komplex; im Falle von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ wurde beobachtet, dass die intensiv rote Farbe der THF-Lösung oberhalb $+10^\circ\text{C}$ nach grün umschlägt. Die Lösung enthielt dann neben viel $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, vorwiegend den Zweikernkomplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ (Typ B) und wenig $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ (Typ C) [40]. Zur Erklärung lässt sich eine Spaltung der $\text{C}=\text{S}$ -Bindung im SCO-Liganden annehmen; das so gebildete Komplexfragment $\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{S}\}$ kann dann unter Knüpfung einer $\text{S}-\text{S}$ -Bindung dimerisieren. Zum andern wurde von Herrmann und Mitarbeitern [46] berichtet, dass der einkernige Hydrogentellurido-Komplex $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{H})(\text{TeH})$, ein Addukt von TeH_2 an $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]$, bei Belichtung unter H_2 -Eliminierung zu $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Te}_2)$ dimerisiert. Man kann $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{H})(\text{TeH})$ als stabilisierte Form von $\{\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{Te}\}$ betrachten, das der in Schema 1 verwendeten hypothetischen Zwischenstufe $\{\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2\text{S}\}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) entsprechen würde.



Eine Öffnung des S_8 -Ringes durch nukleophile Übergangsmetallverbindungen wurde auch bei anderen Reaktionen, die zur Bildung von Schwefelkomplexen führen, vorgeschlagen [z. B. 65, 66]; das intermediäre Auftreten ylid-artiger Strukturen des Typs $\text{L}_n\text{M}^+\text{-S}(\text{S})_x\text{-S}^-$ erscheint plausibel [67]. Dass die Komplexfragmente $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) $\text{S}-\text{S}$ -Bindungen spalten, ergibt sich auch aus den Umsetzungen des nukleophilen Komplexfragments $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]$ mit Dimethyldisulfan, MeSSMe , und mit Di(cyclopentadienyl)pentasulfidotitan, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_5)$ (1). So reagiert $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2](\text{THF})$ mit MeSSMe unter Bildung des diamagnetischen Monocarbonyl-Komplexes $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})(\text{SMe})_2$, der zwei einzelne Methylthiolat-Liganden enthält [68]. Bei der Entschwefelung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_5)$ (1) mit $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2](\text{THF})$ bilden sich $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-S}_2)_2$ und $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$; die Erzeugung zweikerniger Titankomplexe durch nukleophilen Abbau des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_5)$ -Ringes entspricht wiederum der analogen Reaktion mit tertiären Phosphanen [69].

Beschreibung der Versuche

Die Arbeiten wurden routinemässig unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel THF, Pentan und Toluol wurden über Na/K -Legierung, Dichlormethan über P_4O_{10} , Aceton über CaH_2 getrocknet und dann im N_2 -Strom destilliert.

Die Halbsandwich-Komplexe $\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_3$ wurden nach Literaturvorschrift erhalten: $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ [70], $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ [71], $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ [72], $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ [73]. Über die daraus durch Photolyse in THF-Lösung zugänglichen, reaktiven Derivate $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2](\text{THF})$ liegen ebenfalls Literaturangaben vor: $[\text{CpMn}(\text{CO})_2](\text{THF})$ [34,74,75], $[\text{CpRe}(\text{CO})_2](\text{THF})$ [76], $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2](\text{THF})$ [48,72,77], $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2](\text{THF})$ [48,49,78]. Zur Bestrahlung wurde ein mit Wasser gekühlter Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 718 der Fa. Heraeus (Original Hanau, Leistungsaufnahme 700 W) verwendet. Die reaktiven THF-Komplexe $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{CO})_2](\text{THF})$ wurden direkt in THF-Lösung mit THF-Lösungen von Schwefel umgesetzt. Als Faustregel kann gelten, dass sich bei Raumtemperatur ca. 1 g Schwefel (3.9 mmol S_8) in 100 ml THF löst.

1. Derivate von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$

Umsetzungen von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2](\text{THF})$ mit Schwefel. In einem Schlenkrohr aus Duranglas wurden jeweils 204 mg (1 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in 100 ml THF gelöst und 40 Minuten bestrahlt. Die weinrote Lösung, die nach Aussage des IR-Spektrums kein $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ mehr enthielt, wurde dann zu THF-Lösungen von Schwefel zugegeben (Molverhältnisse Mn/S wie 2/1, 1/12, 1/32 und 1/1000 (Suspension)). Die Reaktionsmischung wurde jeweils bei Raumtemperatur gerührt, bis die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des THF-Komplexes (1928 und 1952 cm^{-1}) verschwunden waren; dabei schlägt die Farbe von weinrot über einen braunen Zwischenton nach grün um. Die dafür erforderliche Reaktionszeit nimmt bei zunehmendem Schwefelüberschuss ab.

Kleine Proben der Reaktionslösung wurden auf Dünnschicht-Kärtchen (Macherey-Nagel, 40 × 80 mm, Beschichtung mit 0.25 mm Kieselgel) aufgetragen, und die Chromatogramme wurden mit Pentan/Dichlormethan (1/1) entwickelt. Die olivgrüne, obere Zone (R_f -Wert 0.81) enthielt $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ [40], die smaragdgrüne untere Zone (R_f 0.76) bestand aus $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$. In allen Fällen wurden stets beide Komplexe nebeneinander gefunden, obwohl bei Schwefelüberschuss der Anteil an $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ gering war.

Wenn anstelle von Schwefel der Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_5)$ (1) [79] als Schwefelquelle mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2](\text{THF})$ umgesetzt wurde (Mn/Ti 1/1; jeweils 0.64 mmol in 150 ml THF), entstand ebenfalls ein Gemisch der grünen Zweikernkomplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_n)$ ($n = 1, 2$). Auch hier wurde kein einkerniges " $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)]$ " gefunden.

2. Derivate von $\text{CpRe}(\text{CO})_3$

Darstellung von $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ (vgl. [41]). Eine Lösung von 1 g (2.98 mmol) $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ in 400 ml THF wurde (unter Durchleiten von N_2 -Gas und unter Kühlung durch Eiswasser) 30 Minuten lang bestrahlt und dann zu einer Lösung von 800 mg Schwefelblüte (3.1 mmol S_8) in 100 ml THF gegeben. Die Reaktionslösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt und am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Die löslichen Anteile des Rückstandes wurden in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und zur chromatographischen Trennung und Reinigung auf eine mit Kieselgel 60 (Merck) gefüllte Säule (40 × 1.5 cm) aufgegeben. Mit Dichlormethan wurde zuerst ein hellgrüner, dann ein braungelber Vorlauf eluiert. In einigem Abstand folgte die rote Zone von $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$, die völlig mit Dichlormethan ausgewaschen wurde. Rote Kristalle, Umkristallisation aus Pentan/Dichlormethan.

Ausbeute: 360 mg (32.5% bez. auf eingesetztes $\text{CpRe}(\text{CO})_3$). Der Komplex ist unlöslich in Pentan und gut löslich in THF; die Lösungen sind im Durchlicht rot, im Auflicht grün gefärbt. EI-MS: m/e (bez. auf ^{187}Re) 372 (49%, $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2^+$ (M^+)); 344 (15%, $\text{CpRe}(\text{CO})\text{S}_2^+$); 316 (100%, CpReS_2^+).

Als letzte Zone konnte mit Dichlormethan/THF (5/1) eine braungrüne Lösung eluiert werden, aus der 25 mg (2.6%) grüne Kristalle von $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ gewonnen wurden. Die Darstellung und röntgenstrukturanalytische Charakterisierung von $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ wurde bereits beschrieben [42]. EI-MS: m/e 648 (50%, $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_4\text{S}^+$ (M^+)); 620 (5%, ($M - \text{CO}$) $^+$); 592 (34%, ($M - 2\text{CO}$) $^+$); 564 (67%, ($M - 3\text{CO}$) $^+$); 536 (56%, $\text{Cp}_2\text{Re}_2\text{S}^+$).

Der Komplex $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ ist löslich in THF und Dichlormethan. Durch Oxidation mit 3-Chlor-perbenzoesäure in THF-Lösung lässt sich, analog zu der unten für $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ beschriebenen Reaktion, ein gelboranger, kristalliner Schwefeldioxid-Komplex $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SO}_2)$ erhalten. EI-MS: m/e 680 (46%, $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_4(\text{SO}_2)^+$ (M^+)); 664 (3%, $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_4\text{SO}^+$); 648 (10%, $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_4\text{S}^+$); 616 (14%, $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_4^+$); 588 (79%, $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_3^+$); 560 (40%, $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_2^+$); 532 (36%, $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})^+$); 504 (42%, Cp_2Re_2^+).

3. Derivate von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$

Darstellung $\text{Cp}^\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ (vgl. [45]).* Eine Lösung von 5 g (18.23 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 600 ml THF wurde in einem Photoreaktor (Duranglas) mit fallendem Flüssigkeitsfilm 5 h lang photodecarbonyliert; dabei wurde mit Wasser von 15 °C gekühlt. Die Photolyselösung wurde in einen 2l-Schlenkkolben gegeben, der eine Lösung von 9 g Schwefelblüte (35 mmol S_8) in 900 ml THF enthielt. Die Reaktionslösung wurde 1 h gerührt und dann (unter möglichstem Luftausschluss) am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Zur Abtrennung der gebildeten Schwefelkomplexe von der Hauptmenge des Schwefels wurde der feste Rückstand mit 3×50 ml Aceton ausgelaugt. Die filtrierten Acetonlösungen wurden zur Trockne gebracht, ihr Rückstand in 13 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung an Kieselgel 60 (Merck) chromatographiert (Säule 80×1.5 cm). Es wurden 3 Zonen erhalten: Mit Pentan und Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) wurde eine gelbe Zone I eluiert, die unverändertes $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ und S_8 enthielt. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3/2) liess sich die grüne Zone II der Zweikernkomplexe $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_n)$ ($n = 1, 2$) auswaschen. Zum Schluss wurde mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3/3) und mit reinem CH_2Cl_2 das Hauptprodukt $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ als braune Zone III eluiert.

Aus Zone III blieben nach Abdampfen des Solvens braune Kristalle von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ zurück, die zur Abtrennung von verschleppten Zweikernkomplexen $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_n)$ ($n = 1, 2$) mehrmals mit je 20 ml Pentan gewaschen wurden. Ausbeute 3.00 g (53% bezogen auf eingesetztes $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$). Der braune Komplex $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ kann in festem Zustand kurzzeitig an Luft gehandhabt werden; er ist unlöslich in Pentan, schwerlöslich in Cyclohexan, Methanol und Diethylether; löslich in Toluol, Aceton, THF, Acetonitril, Dichlormethan und flüssigem Schwefeldioxid. EI-MS: m/e 310 (32%, $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2^+$ (M^+)); 254 (81%, $\text{Cp}^*\text{MnS}_2^+$); 222 (7%, Cp^*MnS^+); 220 (33%, ($\text{Cp}^*\text{MnS}_2 - \text{H}_2\text{S}$) $^+$); 190 (4%, Cp^*Mn^+); 133 (100%, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}^+$).

Die grüne Zone II bestand aus dem etwas rascher laufenden, smaragdgrünen $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ (Typ C) und dem nachfolgenden, olivgrünen $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ (Typ B). Eine saubere Trennung der beiden Komponenten durch Chromato-

graphie gelang nicht, aber durch Fraktionieren und anschliessendes Umkristallisieren konnten geringe Mengen der beiden Zweikernkomplexe rein gewonnen werden.

$[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ wurde aus Pentan bei -78°C kristallisiert. Der Komplex löst sich gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, auch in Pentan. Er ist im Festkörper und erst recht in Lösung sehr luftempfindlich und geht leicht in violettes $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SO})$ [45] über. EI-MS: m/e 524 (8%, $\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{S}^+$ (M^+)); 468 (13%, ($M - 2\text{CO}$) $^+$); 440 (5%, ($M - 3\text{CO}$) $^+$); 412 (100%, $\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2\text{S}^+$); 277 (11%, $\text{Cp}^*\text{Mn}_2\text{S}^+$); 276 (57%, ($412 - \text{Cp}^*\text{H}$) $^+$); 222 (6%, Cp^*MnS^+); 206 (15%, Mn_2S_3^+); 190 (1%, Cp^*Mn^+); 142 (6%, Mn_2S^+); 135 (12%, Cp^{*+}); 55 (3%, Mn^+).

$[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$ wurde mit Pentan gewaschen und aus Diethylether bei -78°C kristallisiert. (Gef.: C, 51.38; H, 5.50; O, 11.5; S, 11.1; Mn, 19.3. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (556.50) ber. C, 51.80; H, 5.43; O, 11.50; S, 11.52; Mn, 19.74%). EI-MS: m/e 556 (2%, $\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{S}_2^+$ (M^+)); 524 (7%, $\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2(\text{CO}_4\text{S}^+)$); 468 (12%, $\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{S}^+$); 444 (8%, $\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2\text{S}_2^+$); 440 (6%, $\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2(\text{CO})\text{S}^+$); 412 (100%, $\text{Cp}_2^*\text{Mn}_2\text{S}^+$); 357 (22%, $\text{Cp}_2^*\text{MnS}^+$); 310 (6%, $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2^+$); 277 (12%, $\text{Cp}^*\text{Mn}_2\text{S}^+$); 276 (67%, ($412 - \text{C}_{10}\text{H}_{16}$) $^+$); 223 (39%, ($357 - \text{C}_{10}\text{H}_{14}$) $^+$); 222 (16%, Cp^*MnS^+); 206 (16%, Mn_2S_3^+); 190 (5%, Cp^*Mn^+); 142 (8%, Mn_2S^+); 135 (29%, Cp^{*+}); 55 (6%, Mn^+).

4. Derivate von $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$

Darstellung von $\text{Cp}^\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ [45] und $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})]_2\text{S}_8$.* Die Lösung von 5 g (12.33 mmol) $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ in 400 ml THF wurde 35 Minuten in einem Photoreaktor (Heraeus, Apparatur 13/21, Original Hanau) bestrahlt, der in einem 3l-Behälter mit Eiswasser gekühlt wurde. (Verzicht auf die Aussenkühlung oder längere Bestrahlungsdauer führt vermehrt zu braunen Zersetzungsprodukten und damit zu sinkenden Ausbeuten an $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$). Die Photolyselösung wurde in einem 1l-Schlenkkolben mit einer Lösung von 2.5 g Schwefelblüte (9.8 mmol S_8) in 250 ml THF vereinigt. Es wurde 30 Minuten gerührt und dann am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Das Rohprodukt wurde in 60 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (Merck) chromatographisch aufgetrennt (Säule 40×1.5 cm). Mit Pentan/Dichlormethan-Mischungen wurde ein hellgrüner Vorlauf ausgewaschen, der im wesentlichen unverändertes $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ und S_8 enthielt. Das Hauptprodukt $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ wurde mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1) als braunrote Zone eluiert. Rohausbeute 2.60 g (47.8% bezogen auf eingesetztes $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$). Das rotbraune Produkt wurde zur Entfernung von geringen Anteilen an Schwefel 3 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und dann in 50 ml Aceton aufgenommen; die Acetonlösung wurde über eine mit Na_2SO_4 bedeckte Fritte filtriert, zur Trockne gebracht, und das Produkt als Dichlormethanlösung (10 ml) erneut auf eine Chromatographiersäule gegeben.

Der ziemlich luftbeständige, braunrote Komplex $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ ist schwerlöslich in Pentan, löslich in Diethylether und Aceton, sehr gut löslich in THF, CHCl_3 und CH_2Cl_2 . EI-MS: m/e (bez. auf ^{187}Re) 442 (82%, $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2^+$ (M^+)); 414 (21%, ($M - \text{CO}$) $^+$); 386 (100%, $\text{Cp}^*\text{ReS}_2^+$); 354 (15%, Cp^*ReS^+); 352 (84%, ($386 - \text{H}_2\text{S}$) $^+$); 322 (7%, Cp^*Re^+); 221 (1%, $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2^{2+}$ (M^{2+})); 207 (6%, $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})\text{S}_2^{2+}$); 193 (18%, $\text{Cp}^*\text{ReS}_2^{2+}$). Es wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [43].

Nach der Elution von $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ liess sich mit unverdünntem Dichlormethan eine orange Zone von der Säule waschen, die $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})]_2\text{S}_8$ enthielt. Der

festen Rückstand der CH_2Cl_2 -Lösung wurde 4 mal mit je 10 ml Aceton digeriert; die grünen Acetonlösungen wurden verworfen. Es blieben 0.40 g eines orangefarbenen Kristallpulvers (6.8% bez. auf $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$) zurück, das bei der Kristallisation aus CH_2Cl_2 bronzefarbene Kristalle ergab. (Gef.: C, 27.39; H, 3.1; O, 4.0; S, 26.2; Re, 37.3. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_8\text{Re}_2$ (955.40) ber.: C, 27.66; H, 3.17; O, 3.35; S, 26.85; Re, 38.98%. Molmasse 956 nach FD-MS (bez. auf ^{187}Re). Im EI-MS wurden nur CO-freie Bruchstücke beobachtet; die wichtigsten Fragmentationen lassen sich den Reihen $(\text{Cp}^*\text{Re})_2\text{S}_n^+$ ($n = 6$ bis 2) und $(\text{Cp}^*\text{Re})_2\text{S}_n^{2+}$ ($n = 5$ bis 2) zuordnen; intensivste Fragmentation ist m/e 772 (100%, $(\text{Cp}^*\text{Re})_2\text{S}_4^+$). Der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})]_2\text{S}_8$ ist unlöslich in Pentan, Toluol, Diethylether und Kohlenstoffdisulfid, schwerlöslich in Aceton, löslich in Dichlormethan.

Darstellung von $[\text{Cp}^\text{Re}(\text{CO})_2]_2\text{S}$ [49].* Ausgehend von 500 mg (1.23 mmol) $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ für die Photolyse und 40 mg (1.25 mmol) Schwefel wurden 50 mg braun-oranger, hexagonale Plättchen erhalten. Ausbeute 10.3% bez. auf $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$. EI-MS: m/e 788 (44%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_4\text{S}^+$ (M^+)); 732 (93%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_2\text{S}^+$); 366 (8%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_2\text{S}^{2+}$); 352 (6%, $(\text{Cp}^*\text{ReS}_2 - \text{H}_2\text{S})^+$); 336 (36%, $(M - 116)^{2+}$). In besserer Ausbeute entsteht $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ durch Desulfurierung von $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ mit Triphenylphosphan.

Darstellung von $[\text{Cp}^\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$.* Eine Lösung von 210 mg (0.52 mmol) $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ in 100 ml THF wurde in einem Schlenkrohr aus Quarzglas 45 Minuten photolysiert und dann mit einer Lösung von 200 mg (0.45 mmol) S_8 -freiem $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ in 10 ml THF vereinigt. Die Reaktionslösung wurde 27 h bei Raumtemperatur gerührt und zur Trockne gebracht. Das Rohprodukt wurde in 15 ml Toluol aufgenommen und durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck) aufgetrennt. Mit Pentan/Dichlormethan (1/1) wurde eine grüne Zone als Vorlauf abgetrennt. Das gewünschte Produkt $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ liess sich mit Pentan/Dichlormethan (3/4) als rotviolette Zone eluieren, die jedoch noch etwas $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ enthält. Zur Abtrennung des einkernigen Ausgangsmaterials wurde der Rückstand in Pentan/Dichlormethan (20/1) gelöst und $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ bei -78°C auskristallisiert. Die Mutterlauge wurde eingedampft und das zurückbleibende Rohprodukt aus Pentan/Diethylether bei -78°C umkristallisiert. Bläulich-schwarzes Kristallpulver, das in Dichlormethan, THF und Toluol sehr gut, in Diethylether und Pentan aber nur mässig löslich ist. (Die Lösungen sind in Toluol und Pentan grün, in Ether-Lösungsmitteln rotviolett. Die THF-Lösungen zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums 6 Absorptionen (Tabelle 2); wenn jedoch noch $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ als Verunreinigung vorhanden ist, werden nur 4 Absorptionen bei 1997, 1925, 1905 und 1852 cm^{-1} beobachtet). Ausbeute 30 mg (14.2%). EI-MS: m/e 820 (13%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_4\text{S}_2^+$ (M^+)), 788 (59%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_4\text{S}^+$); 732 (98%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_2\text{S}^+$); 708 (66%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2\text{S}_2^+$), 704 (51%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})\text{S}^+$); 672 (55%, $(788 - 116)^+$); 442 (41%, $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2^+$), 414 (8%, $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})\text{S}_2^+$); 386 (65%, $\text{Cp}^*\text{ReS}_2^+$); 366 (9%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_2\text{S}^{2+}$), 352 (47%, $(\text{Cp}^*\text{ReS}_2 - \text{H}_2\text{S})^{2+}$), 336 (41%, $(788 - 116)^{2+}$).

Darstellung von $\text{Cp}^(\text{CO})_2\text{Re}(\text{S}_2)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$.* Eine weinrote Lösung, die durch Photolyse von 102 mg (0.5 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in 100 ml THF entstanden war, und eine braunrote Lösung von 221 mg (0.5 mmol) S_8 -freiem (!) $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ in 10 ml THF wurden vereinigt und zusammen 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wurde abgezogen, der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und die Lösung auf eine mit Kieselgel 60 in Pentan gefüllte Säule ($20 \times 1.5\text{ cm}$) gegeben.

Mit Pentan wurde zunächst eine grüne Zone ausgewaschen, die $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_n)$ ($n = 1, 2$) enthält. Der gemischte Zweikernkomplex $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\text{S}_2)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ liess sich mit Pentan/Dichlormethan (1/1) als blaugrüne Zone eluieren. Umkristallisation aus Diethylether ergab schwarzviolette Kristalle, Ausbeute 100 mg (32.4%). EI-MS: m/e (bez. auf ^{187}Re) 618 (14%, $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\text{S}_2)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^+$ (M^+)); 586 (16%, $(M-S)^+$); 562 (14%, $(M-2\text{CO})^+$); 530 (47%, $(M-S-2\text{CO})^+$); 506 (86%, $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{S}_2)\text{MnCp}^+$); 502 (46%, $(M-S-3\text{CO})^+$); 474 (100%, $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{S})\text{MnCp}^+$); 440 (73%, $(474-H_2\text{S})^+$); 386 (56%, $\text{Cp}^*\text{ReS}_2^+$).

Umsetzung von $[\text{Cp}^\text{Re}(\text{CO})_2](\text{THF})$ mit Cp_2TiS_5 .* Es wurden 203 mg (0.5 mmol) $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ in 200 ml THF gelöst und in einer Quarz-Apparatur bestrahlt. Zu dieser Photolyse wurden 150 mg (0.44 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_5)$ (1) gegeben. Nach 24 h Rühren waren die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2](\text{THF})$ verschwunden, und an der Gefässwand hatte sich der rotviolette Zweikernkomplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-S}_2)$ abgeschieden. Die Lösung enthielt $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$, Cp_2TiS_5 und $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$. Die Produkte wurden durch ihre IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert.

Darstellung von $[\text{Cp}^\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SO}_2)$.* Eine Lösung von 100 mg (0.13 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ in 10 ml THF wurde (an Luft) zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 70 mg (0.35 mmol) 3-Chlor-perbenzoesäure (Merck, 85-prozentig) gegeben. Die Oxidation erfolgt augenblicklich. Das Solvens wurde abgezogen, der Rückstand in 15 ml Dichlormethan gelöst und mit Sodalösung (100 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser) ausgeschüttelt. Die gelborange Dichlormethan-Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanlösungen wurden über Na_2SO_4 und Molekularsieb (3 Å) filtriert. Nach dem Abziehen des Solvens blieb ein rotes Kristallpulver zurück, das mit wenig Diethylether gewaschen wurde. Ausbeute 50 mg (48%). EI-MS: m/e (bez. auf ^{187}Re) 820 (38%, $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]\text{SO}_2^+$ (M^+)); 788 (2%, $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2\text{S}$); 756 (5%, $(M-\text{SO}_2)^+$); 728 (85%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_3^+$); 708 (50%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2\text{SO}_2^+$), 700 (28%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_2^+$); 692 (23%, $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2\text{SO}^+$).

Spektroskopische Messungen

IR-Spektren: Perkin-Elmer, 983G (Auflösung 0.5 cm^{-1}). ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FX 90Q. Massenspektren: Varian MAT CH7 (Ionisierungsenergie 70 eV; die für Rheniumkomplexe angegebenen Massen beziehen sich auf das Isotop ^{187}Re).

Dank

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten sehr dankbar.

Literatur

- 1 H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 322.
- 2 A. Müller, W. Jägermann und J.H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.*, 46 (1982) 245.
- 3 M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 742.
- 4 J. Wachter, *J. Coord. Chem.*, 15 (1987) 219.
- 5 E.G. Muller, J.L. Petersen und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 91.

- 6 H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 272.
- 7 E. Samuel und C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) C17.
- 8 R.A. Schunn, C.J. Fritchie, Jr. und C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 992.
- 9 M. Herberhold und M. Kuhnlein, *Nouv. J. Chim. (Paris)*, im Druck.
- 10 M. Herberhold, M. Kuhnlein, M.L. Ziegler und B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 131.
- 11 C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 1551.
- 12 S.A. Koch und V. Chebolu, *Organometallics*, 2 (1983) 350.
- 13 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 261; *Liebigs Ann. Chem.*, 719 (1968) 54; cf. P.D. Frisch und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5082.
- 14 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1060.
- 15 M.A. El-Hinnawi, A.A. Aruffo, B.D. Santarsiero, D.R. McAlister und V. Schomaker, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1585.
- 16 C.H. Wei, G.R. Wilkes, P.M. Treichel und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 900.
- 17 C. Giannotti, A.M. Ducourant, H. Chanaud, A. Chiaroni und C. Riche, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 289.
- 18 H. Chanaud, A.M. Ducourant, und C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 201.
- 19 R. Weberg, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski DuBois, *Organometallics*, 4 (1985) 1315.
- 20 R.D. Adams, D.E. Collins und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 749.
- 21 T. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1301.
- 22 L.Y. Goh, T.W. Hambley und G.B. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 1458.
- 23 L.Y. Goh, T.W. Hambley und G.B. Robertson, *Organometallics*, 6 (1987) 1051.
- 24 T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3543.
- 25 N.M. Kostic und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- 26 W. Chen, L.Y. Goh und T.C.W. Mak, *Organometallics*, 5 (1986) 1997.
- 27 L.Y. Goh und T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 1474.
- 28 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1.
- 29 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, Ch.K. Nanila, I. Bernal und M. Draux, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 189.
- 30 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 56.
- 31 H. Brunner, J. Wachter, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1765.
- 32 H. Brunner, H. Kauermann, W. Meier und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 183.
- 33 H. Vahrenkamp, V.A. Uchtman und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3272.
- 34 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1984) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 35 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1981) 1.
- 36 R. Schneider, Dissertation, Techn. Universität München, 1968.
- 37 W. Bathelt, Dissertation, Techn. Universität München, 1970.
- 38 M. Höfler und A. Baitz, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3147.
- 39 D. Reiner, Dissertation, Techn. Universität München, 1982.
- 40 M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281.
- 41 M. Herberhold, D. Reiner und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1000; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1343.
- 42 M. Herberhold, D. Reiner, K. Ackermann, U. Thewalt und T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1199.
- 43 U. Thewalt, persönliche Mitteilung; vgl. B. Schmidkonz, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 1984.
- 44 M. Herberhold, B. Schmidkonz, M.L. Ziegler und T. Zahn, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 515.
- 45 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 35.
- 46 W.A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck und H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 55.
- 47 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz und T. Zahn, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 515.
- 48 W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55.
- 49 M. Herberhold, B. Schmidkonz, U. Thewalt, A. Razavi, H. Schöllhorn, W.A. Herrmann und C. Hecht, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 213.
- 50 A.S. Foust, J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) C65; cf. L.N. Lewis und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1139.

- 51 W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 245; M. Creswick, I. Bernal und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) C39.
- 52 I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und K. Haug, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 228.
- 53 I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und M. Conrad, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 121.
- 54 J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, M.R. Caira, R.B. English, R.J. Haines und L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1077.
- 55 K. Foltling, J.C. Huffmann, L.N. Lewis und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3483.
- 56 A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 110 (1976) C36.
- 57 G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, N.E. Kolobova und Yu.T. Struchkov, *Koord. Khim.*, 2 (1976) 1561; *Chem. Abstr.*, 86 (1977) 63949u.
- 58 W.A. Herrmann, C. Hecht, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 686.
- 59 J.E. Hoots, D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3110.
- 60 I.-P. Lorenz und J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 403.
- 61 A.L. Balch, L.S. Benner und M.M. Olmstead, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2996.
- 62 W.A. Schenk, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 98.
- 63 P.D. Bartlett und G. Meguerian, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3710; P.D. Bartlett und R.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2513.
- 64 M. Schmidt, *Reactions of the Sulfur-Sulfur Bond*, in B. Meyer (Ed.), *Elemental Sulfur*, Wiley, New York, 1965, p. 301.
- 65 H. Köpf und S.K.S. Hazari, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 49.
- 66 C. Burschka, K. Leonhard und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 30.
- 67 H. Köpf, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1509.
- 68 M. Herberhold, B. Schmidkonz, M.L. Ziegler und O. Serhadle, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 739.
- 69 D.M. Giolando, T.B. Rauchfuss, A.L. Rheingold und S.R. Wilson, *Organometallics*, 6 (1987) 667.
- 70 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in: G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage, 1981, S. 1866.
- 71 E.O. Fischer und W. Fellmann, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 191.
- 72 J.D. Korp, I. Bernal, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 434.
- 73 A.T. Patton, C.E. Strouse, C.B. Knobler und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5804.
- 74 W. Strohmeier, C. Barbeau und D. von Hobe, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3254.
- 75 E.O. Fischer und M. Herberhold in: *Essays in Coordination Chemistry*, *Exper. Suppl. IX*, 259; Birkhäuser Verlag, Basel, 1964.
- 76 D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 795.
- 77 W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C57.
- 78 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383.
- 79 P. Ehrlich und H. Kühnl in G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band II, 3. Auflage, 1978, S. 1397.
- 80 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 81 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 237.
- 82 H. Ogino, H. Tobita, S. Inomata und M. Shimoi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 586.
- 83 K. Endrich, E. Guggolz, O. Serhadle, M.L. Ziegler und R.P. Korswagen, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 323.