

# Untersuchungen zur Reaktivität von Cyclopentadienylchromsulfiden gegenüber Luftsauerstoff und Elektrophilen und Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S}_2)$ ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )

Henri Brunner, Joachim Pfauntsch, Joachim Wachter <sup>\*</sup>,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31,  
D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,  
D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. Mai 1988)

## Abstract

The sulfur-rich complex  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2(\mu, \eta^1\text{-S,S})(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$  (I) reacts with  $\text{PPh}_3$ , under abstraction of the uncoordinated sulfur, to give  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$  (II) thus confirming the existence of a labile sulfur in I. An X-ray diffraction study of II has shown this process to proceed without rearrangement of the original framework. This means that both the  $\text{S}^{2-}$  and the  $\text{S}_2^{2-}$  ligand lie in a plane perpendicular to the M–M plane bisecting it. The S atoms form a trapezoid in contrast to the arrangement found in  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_5$ , which seems to be influenced by the  $\mu, \eta^1\text{-S,S}$  ligand. Air oxidation of I gives the  $\text{SO}_3$ -adducts  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4 \cdot \text{SO}_3$  (IV) and  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_5 \cdot \text{SO}_3$  (V). II gives these complexes IV and V only in trace amounts, but the oxidation of a weakly bound sulfur atom enhances this reaction. The  $\text{SO}_3$  thus formed adds to nucleophilic sulfur bridges to give the products in good yields. This is independently confirmed by the formation of IV or V by reaction of I or II, respectively, with  $\text{SO}_3 \cdot \text{pyridine}$ . The oxidation of I by  $\text{Br}_2$  or  $\text{I}_2$  is accompanied by the loss of one sulfur to yield compounds with the formulation  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ).  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4\text{I}_2$  can be reduced with  $\text{Li}_2\text{S}_2$  under sulfide transfer to give I.

## Zusammenfassung

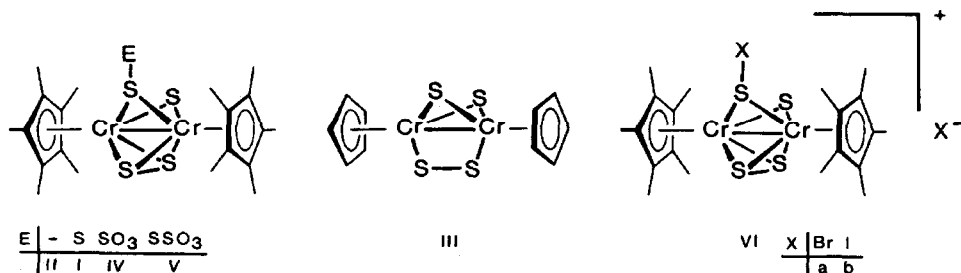
Der schwefelreiche Komplex  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2(\mu, \eta^1\text{-S,S})(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$  (I) reagiert mit  $\text{PPh}_3$  unter Abstraktion des nicht metallkoordinierten Schwefels zu  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$  (II) was die Präsenz eines labilen Schwefels in I beweist. Wie eine

Röntgenstrukturanalyse von II zeigt, verläuft dieser Prozeß ohne Gerüstumlagerung, d.h. die beiden  $S^{2-}$ -Liganden und der  $S_2^{2-}$ -Ligand liegen in einer Ebene senkrecht zum M-M-Vektor und halbieren diesen. Die S-Atome bilden ein Trapez, im Gegensatz zu der in  $Cp^*_2Cr_2S_5$  gefundenen Anordnung, die durch den  $\mu, \eta^1$ -S,S-Liganden beeinflusst zu sein scheint. Bei der Lufoxidation von I entstehen die  $SO_3$ -Addukte  $Cp^*_2Cr_2S_4 \cdot SO_3$  (IV) und  $Cp^*_2Cr_2S_5 \cdot SO_3$  (V). Da II diese Komplexe nur in Spuren zu bilden vermag, scheint für diese Reaktion die Oxidation eines schwach gebundenen Schwefelatoms erforderlich. Hierdurch gebildetes  $SO_3$  wird dann in sehr guten Ausbeuten an nukleophile Schwefelbrücken addiert. Dies kann unabhängig hiervon durch die Bildung von IV und V in der Reaktion von I bzw. II mit  $SO_3 \cdot$  Pyridin bewiesen werden. Die Oxidation von I mittels  $Br_2$  bzw.  $I_2$  führt unter Schwefelverlust zu Verbindungen der Zusammensetzung  $Cp^*_2Cr_2S_4X_2$  ( $X = Br, I$ ).  $Cp^*_2Cr_2S_4I_2$  läßt sich mit  $Li_2S_2$  unter Sulfidübertragung zu I reduzieren.

## Einleitung

Die Reaktivität von metallorganischen Chalkogenidkomplexen mit beliebig substituierten Cyclopentadienylliganden wird in erster Linie durch elektronenreiche Schwefelliganden bestimmt [1–4]. Deren Nukleophilie ist jedoch entsprechend ihrer Bindungsart abgestuft. So ist z.B. der schwefelreiche Komplex  $Cp^*_2Cr_2S_5$  (I) ( $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ ) durch drei unterschiedliche, die beiden Cr-Atome verbrückende Schwefelliganden charakterisiert: Neben einem  $\mu$ -S- und einem  $\mu, \eta^2$ -S<sub>2</sub>-Liganden liegt noch ein außergewöhnlich koordinierter  $\mu, \eta^1$ -S,S-Ligand vor [5]. Letzterer enthält einen schwach gebundenen Schwefel, der sich durch  $PPh_3$  unter Bildung von  $Cp^*_2Cr_2S_4$  (II) entfernen läßt [2]. Bisher wurde für II eine zu I nahe verwandte Struktur angenommen. Da jedoch für derartige Schwefelabstraktionen Gerüstumlagerungen nicht prinzipiell auszuschließen sind [3] und mittlerweile sogar die Existenz eines weiteren Isomeren in Form von  $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu, \eta^1-S_2)(\mu-S)_2$  (III) (Schema 1) gesichert worden ist [6], wird in der vorliegenden Arbeit zunächst die definitive Molekülstruktur von II beschrieben.

Auf dieser Basis wird dann über die Aktivierung des "labilen" Schwefels in  $Cp^*_2Cr_2S_5$  durch Luftsauerstoff berichtet, wobei sich letztendlich  $SO_3$  an die verbliebenen nukleophilen Schwefelbrücken addiert. Mit der Reaktion von  $SO_3 \cdot$  pyr (pyr = Pyridin) und  $Cp^*_2Cr_2S_5$  bzw.  $Cp^*_2Cr_2S_4$  wird eine Methode zur Addition von  $SO_3$  an Schwefelbrücken beschrieben. Auch wird die Reaktion dieser Komplexe mit weiteren Elektrophilen wie  $Br_2$  und  $I_2$  untersucht.



Schema 1

## Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ (II)

Einkristalle von II [2] wurden aus Toluol/Pentan (1/1) erhalten. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse, d.h. die Atomparameter sowie wesentliche Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Wie der ORTEP-Zeichnung (Fig. 1) zu entnehmen ist, ist II tripeldeckerartig aufgebaut, d.h. parallel zu den peripheren  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden befinden sich in einer Ebene eine Dischwefel- und zwei Monoschwefelbrücken. II besitzt die gleiche Struktur wie  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$  [7] und praktisch dasselbe Grundgerüst wie  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_5$  [5]. Weitgehend ähnliche Bindungsparameter liegen für die Cr–Cr- (2.464(1) Å in II und 2.289(2) Å in I) und S–S-Abstände (2.113(3) Å in II und 2.149(5) Å in I) vor. Damit stehen vergleichsweise langen S–S-Bindungen [8] relativ kurze Cr–Cr-Abstände gegenüber. Dieser Befund legt neben einer  $\text{S} \rightarrow \text{Cr}-\sigma$ -Donorfunktion eine Rückbindung aus besetzten Metall- $d$ -Orbitalen in antibindende  $\pi^*$ -Orbitale der Schwefelliganden nahe. Folgerichtig sind auch die Cr–S-Bindungslängen (2.267(1)–2.319(2) Å) verkürzt [9]. Um 0.07 – 0.12 Å kürzere Cr–S-Abstände finden sich in  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu, \eta^1\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$  (III) [6]. Dieser Komplex läßt sich formal aus II ableiten

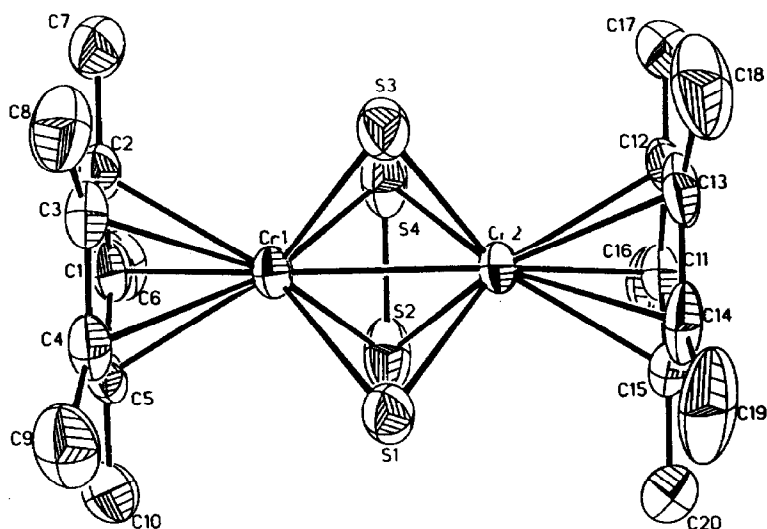


Fig. 1. Molekülstruktur von  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4$  (II) (ORTEP-Zeichnung).

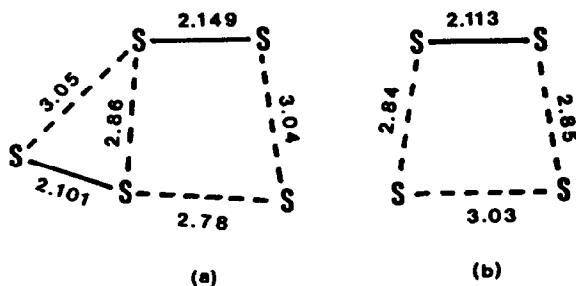


Fig. 2. Die Ebenen der Schwefelliganden von  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_5$  (a) und  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4$  (b) im Vergleich (die Abstände sind in Å angegeben).

Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $U_{\text{equiv}} \times 10^3$ ) von  $\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_4$  (II)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{equiv}}^a$
Cr(1)	3265(1)	615(1)	2465(1)	28(1)
Cr(2)	7226(1)	1655(1)	7319(1)	27(1)
S(1)	5149(2)	-1353(1)	1857(1)	44(1)
S(2)	3987(2)	-662(2)	3793(1)	54(1)
S(3)	1377(2)	-101(2)	1670(1)	48(1)
S(4)	1352(2)	-207(2)	3660(1)	59(1)
C(1)	3362(7)	2586(5)	3094(4)	38(2)
C(2)	2139(7)	2880(5)	2409(4)	37(2)
C(3)	3032(7)	2403(5)	1503(4)	38(2)
C(4)	4781(7)	1827(5)	1622(4)	38(2)
C(5)	5011(7)	1926(5)	2595(4)	36(2)
C(6)	3022(9)	2953(6)	4124(4)	55(3)
C(7)	277(7)	3600(6)	2605(5)	55(3)
C(8)	2247(9)	2584(7)	585(4)	58(3)
C(9)	6208(8)	1309(7)	860(5)	61(3)
C(10)	6649(7)	1486(6)	3028(5)	56(3)
C(11)	2307(7)	-3263(5)	3640(4)	33(2)
C(12)	929(7)	-2881(5)	3071(4)	38(2)
C(13)	1599(8)	-3212(6)	2112(4)	46(3)
C(14)	3407(8)	-3807(5)	2096(4)	47(2)
C(15)	3850(7)	-3833(5)	3048(4)	35(2)
C(16)	2136(9)	-3142(6)	4698(4)	52(3)
C(17)	-911(7)	-2306(7)	3423(6)	65(3)
C(18)	570(10)	-3051(7)	1279(5)	79(4)
C(19)	463(1)	-4389(7)	1260(5)	80(4)
C(20)	5598(7)	-4405(6)	3345(6)	63(3)

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv}} = 1/3$  Spur  $\tilde{U}$ .

durch eine Rotation des  $\eta^2\text{-S}_2$ -Liganden um  $90^\circ$ . Dabei ändert sich zwar nicht die Ladungsverteilung im Komplex, die veränderte sterische und eventuell auch elektronische Situation (die  $\eta^1$ -Brücke trägt vier Elektronen weniger zur Gesamtelektronenbilanz bei als die  $\eta^2$ -Brücke) bewirkt jedoch eine Aufweitung der Cr–Cr-Bindung auf 2.807(1) Å. Ein ähnlicher Effekt wird in dem Redoxsystem  $\text{Cp}^*\text{Fe}_2\text{S}_4 \rightleftharpoons \text{Cp}^*\text{Fe}_2\text{S}_4^{2+} + 2 e^-$  beobachtet, das eine reversible  $\eta^1\text{-S}_2 \leftrightarrow \eta^2\text{-S}_2$ -Umlagerung beinhaltet [10].

Der einzige augenfällige Unterschied in den Strukturen von I und II betrifft die nichtbindenden Abstände in der Ebene der Schwefelliganden (Fig. 2). Während in II ein gleichschenkliges Trapez vorliegt, bewirkt der  $\eta^1\text{-S,S}$ -Ligand in I eine signifikante Verzerrung desselben. Eine weitere Gemeinsamkeit beider Cr-Komplexe sind S–S-Abstände um 2.8 Å. Ob diese wirklich schwach bindenden Wechselwirkungen entsprechen (als Schulbeispiele hierfür gelten  $\text{S}_8^{2+}$  [11] und  $[(\text{MeCp})\text{Ru}(\text{PPh}_3)]_2\text{S}_6$  [12]) muß offen bleiben. Ein Vergleich mit  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$  (alle  $d_{\text{S} \dots \text{S}} \geq 3.04$  Å) legt nahe, daß eher sterische Gegebenheiten diese relativ kurzen Abstände zu erzwingen scheinen.

### Die Luftoxidation der Komplexe I und II

Rührt man eine Lösung der Komplexe I bzw. II in Toluol an Luft, so lassen sich nach chromatographischer Aufarbeitung zwei Verbindungen, IV und V, isolieren,

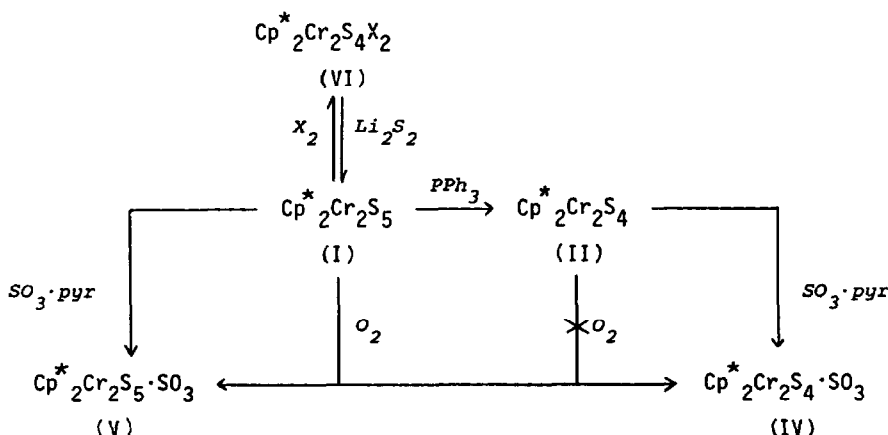
Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4(\text{II})$ 

$\text{Cr}(1)-\text{Cr}(2)$	2.464(1)	$\text{S}(1)-\text{Cr}(1)-\text{S}(2)$	76.8(1)
$\text{Cr}(1)-\text{S}(1)$	2.267(1)	$\text{S}(1)-\text{Cr}(1)-\text{S}(3)$	83.6(1)
$\text{Cr}(1)-\text{S}(2)$	2.316(2)	$\text{S}(2)-\text{Cr}(1)-\text{S}(4)$	54.3(1)
$\text{Cr}(1)-\text{S}(3)$	2.269(2)	$\text{Cr}(1)-\text{S}(1)-\text{Cr}(2)$	65.8(1)
$\text{Cr}(1)-\text{S}(4)$	2.319(2)	$\text{Cr}(1)-\text{S}(2)-\text{Cr}(2)$	64.3(1)
$\text{Cr}(1)-\text{C}(1)$	2.219(6)	$\text{Cr}(1)-\text{S}(2)-\text{S}(4)$	63.0(1)
$\text{Cr}(1)-\text{C}(2)$	2.230(5)		
$\text{Cr}(1)-\text{C}(3)$	2.246(5)		
$\text{Cr}(1)-\text{C}(4)$	2.250(6)		
$\text{Cr}(1)-\text{C}(5)$	2.229(6)		
$\text{S}(2)-\text{S}(4)$	2.113(3)		
$\text{S}(1) \cdots \text{S}(2)$	2.848		
$\text{S}(1) \cdots \text{S}(3)$	3.025		
$\text{S}(3) \cdots \text{S}(4)$	2.843		

die aufgrund ihrer IR-Spektren Absorptionen im  $\nu(\text{SO})$ -Bereich (Tab. 3) enthalten. Durch Vergleich mit den aus I und II durch Umsetzung mit  $\text{SO}_3 \cdot \text{pyr}$  erhaltenen Komplexen (Schema 2) lassen sich IV und V als die  $\text{SO}_3$ -Addukte  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4 \cdot \text{SO}_3$  bzw.  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_5 \cdot \text{SO}_3$  formulieren. Der zu IV analoge Mo-Komplex,  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{S}_4 \cdot \text{SO}_3$ , konnte strukturell gesichert werden, er enthält eine an eine  $\text{S}^{2-}$ -Brücke addierte  $\text{SO}_3$ -Gruppe [13]. Der ungewöhnlich lange S–S-Abstand von 2.168(2) Å innerhalb dieses  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Liganden sowie chemische Experimente sprechen tatsächlich eher für ein  $\text{SO}_3$ -Addukt an eine Sulfidbrücke als für einen thiosulfatverbrückten Komplex ( $d_{\text{S-S}}$  2.102(2) Å [14]).

Als wesentliche Voraussetzung für die Bildung von  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{S}_4 \cdot \text{SO}_3$  wurde die Isomerisierung seiner Vorstufe unter Öffnung der Schwefelbrücken angesehen [13]. Komplex II ist dagegen zu derartigen Isomerisierungen nicht fähig, entsprechend niedrig liegt deshalb die Gesamtausbeute an IV und V (<1%). Die wesentlich höheren Ausbeuten (19% an IV und 16% an V) ausgehend von I sind somit auf



Schema 2. Zusammenfassende Darstellung der Reaktionen von  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_5$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ; pyr = Pyridin; X = Br: a, X = I: b).

dessen leicht abspaltbaren Schwefel zurückzuführen. Das hieraus durch Oxidation gebildete  $\text{SO}_3$  addiert sich praktisch gleichermaßen an noch nicht umgesetztes I bzw. an neugebildetes II.

Mechanistisch gesehen, läßt sich somit die Reaktion von I mit Luftsauerstoff in mehrere Einzelschritte zerlegen. Sie wird initiiert durch Bildung von  $\text{SO}_2$  aus leicht aktivierbarem Schwefel. Als Lewisäure ist  $\text{SO}_2$  zur Addition an nukleophile Schwefelbrücken fähig, entsprechende stabile Komplexe wurden bereits strukturell charakterisiert [15]. Die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  kann man sowohl am Komplex als auch in Lösung annehmen. Nach Untersuchungen von G.J. Kubas kommt dabei  $\text{SO}_2$  die Schlüsselrolle als Sauerstoffüberträger zu, während  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als mögliche O-Donoren ausscheiden [16]. In Lösung befindliches  $\text{SO}_3$  stellt als sehr starkes Elektrophil einen ausgezeichneten Koordinationspartner für Schwefelliganden dar, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

### Addition von $\text{SO}_3$ an $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_n$ ( $n = 4, 5$ )

Rührt man die  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösungen von I bzw. II mit dem  $\text{SO}_3$ -Übertragungsreagens  $\text{SO}_3 \cdot \text{pyr}$ , so bildet sich jeweils nur ein  $\text{SO}_3$ -Addukt, nämlich  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_4 \cdot \text{SO}_3$  (IV), (aus II) und  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{S}_5 \cdot \text{SO}_3$  (V) (aus I) in 62 bzw. 82% Ausbeute. Die Einführung eines weiteren  $\text{SO}_3$ -Moleküls in diese Komplexe konnte nicht beobachtet werden. Elementaranalysen belegen die Zusammensetzung der Produkte, während die FD-Massenspektren als dominierendes Radikalkation jeweils die  $\text{SO}_3$ -freie Spezies enthalten. Dies ist ein weiteres Indiz für die thermische Empfindlichkeit von  $\text{Cp}^*_2\text{M}_2\text{S}_n \cdot \text{SO}_3$ -Addukten, nachdem selbst der röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Komplex  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{S}_4 \cdot \text{SO}_3$  lediglich das Molekülion von  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{S}_4$  liefert [13]. IR-spektroskopisch lassen sich für IV und V jeweils zwei sehr starke Absorptionsbanden zwischen 1250 und 1200  $\text{cm}^{-1}$  sowie zwei weitere einzelne, ebenfalls sehr starke Banden um 1000 und 600  $\text{cm}^{-1}$  (Tab. 3) feststellen, die für eine tetraedrische, einzählige  $\text{LSO}_3$ -Struktureinheit ( $\text{L} = \text{S}$  [13],  $\text{L} = \text{O}$  [17]) charakteristisch ist.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren enthalten für IV und V jeweils ein Resonanzsignal für die  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden (Tab. 3), was nicht nur den symmetrischen Aufbau der Verbin-

Tabelle 3

Spektroskopische Daten der Komplexe IV – VII

IR (KBr, $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\nu(\text{SO})$	$\nu(\text{PF})$
IV	1229s, 1207vs, 1010vs, 600 vs	
V	1249vs, 1235sh, 1021vs, 595vs	
VII		841vs, 553s
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ -Lösung, i-TMS)		
	$\delta(^1\text{H})$ ( $\text{CH}_3$ -Gruppe)	
IV	2.24	
V	2.24	
VIa	2.36 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> Gerät Bruker WM-250;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung,  $-80^\circ\text{C}$ .

dungen beweist. Vielmehr läßt sich hieraus auch eine regiospezifische Addition der  $\text{SO}_3$ -Gruppe an die Substrate ableiten. D.h., daß unter Berücksichtigung der abgestuften Nukleophilie der Schwefelbrücken [2] in IV lediglich ein Thiosulfat-Ligand und in V ein Disulfansulfonat-Ligand ( $\text{S}_2\text{SO}_3^{2-}$ ) gebildet wird, während die restlichen Brückenliganden nicht angegriffen werden. Auch von dem zu II strukturanalogen  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{S}_4$  ausgehend wird nur ein Produkt gebildet (Ausbeute 49%) [18], das in seinen spektroskopischen Eigenschaften völlig mit denjenigen des strukturell gesicherten  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{S}_4 \cdot \text{SO}_3$  übereinstimmt [13]. In letzterem Komplex ist die am  $sp^3$ -hybridisierten  $\mu$ -Schwefel fixierte  $\text{SO}_3$ -Gruppe dem  $\eta^2$ - $\text{S}_2$ -Liganden zugewandt, während sich die zweite mögliche Orientierung in Richtung Monosulfidbrücke in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht bemerkbar macht. Eine Inversion der  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - bzw.  $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$ -Liganden an ihrem Brückenschwefel ist auszuschließen, da z.B. im Tieftemperaturspektrum von V die  $\text{CH}_3$ -Resonanz bei 1.93 ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung) bis 183 K als scharfes Singulett erhalten bleibt. Auch dimere thiolatverbrückte Komplexe weisen generell hohe Inversionsbarrieren auf, vorausgesetzt sie enthalten eine M-M-Bindung [19].

### Oxidation von $\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_5$ mittels $\text{Br}_2$ und $\text{I}_2$

Rührt man die Toluollösung von I mit der äquivalenten Menge Brom oder Iod, so bilden sich die braunen, in Toluol schwerlöslichen Verbindungen  $\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_4\text{X}_2$  (VI) (Schema 1). Der Verlust eines S-Atoms im Verlauf der Reaktion wird durch Elementaranalysen bestätigt. Da VIb in polaren Solventien nur sehr schwer löslich ist, läßt sich lediglich VIa in ein  $\text{PF}_6$ -Salz der Zusammensetzung  $\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_4\text{BrPF}_6$  (VII) überführen. VIa,b und VII gemeinsam ist, daß ihre FD-Massenspektren als dominierendes Ion jeweils die Spezies  $\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_4\text{X}^{++}$  enthalten, begleitet von dem halogenfreien Radikalkation  $\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_4^{+ \cdot}$ .

Da in keinem Fall geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten und auch IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wenig hilfreich sind, stützt sich die Strukturdiskussion der Komplexe VIa,b und VII lediglich auf die Massenspektren und die Tatsache, daß durch Umfällung von VIa selbst mit einem Überschuß an  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  nur ein  $\text{Br}^-$ -Ion durch  $\text{PF}_6^-$  substituierbar ist. Diese Beobachtung ist insofern bedeutsam, als der dikationisch aufgebaute Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Fe}_2\text{S}_4]\text{Br}_2$  in analoger Reaktion in guten Ausbeuten zu  $[\text{Cp}^*\text{Fe}_2\text{S}_4][\text{PF}_6]_2$  abreagiert [10]. Daher scheint für VIa,b und VII der in Schema 1 abgebildete Strukturvorschlag sehr wahrscheinlich, obwohl Chalkogen-Halogen-Liganden bisher äußerst selten sind [20].

Bemerkenswerterweise läßt sich VIb (nicht jedoch VIa) mit  $\text{Li}_2\text{S}_2$  zu I reduzieren, d.h. eine Monosulfidbrücke wird in einen  $\mu, \eta^1$ -S,S-Liganden umgewandelt. Die Bildung einer  $\text{S}_4^{2-}$ -Brücke [8,21] gelingt auf diese Weise jedoch nicht.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Luftausschluß und unter Verwendung von trockenen,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Elementaranalysen finden sich mit den Ausbeuten und weiteren Eigenschaften in Tab. 4 zusammengefaßt.

Die Komplexe I und II wurden nach bereits beschriebenen Verfahren hergestellt [2,5].

Tabelle 4

Ausbeuten, Farben und Analysenwerte der Komplexe IV–VII <sup>a</sup>

Summenformel	Farbe	Ausbeute (%)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
			C	H	S
$C_{20}H_{30}Cr_2O_3S_5$ (IV)	grün	62	40.76 (41.22)	5.21 (5.19)	27.25 (27.51)
$C_{20}H_{30}Cr_2O_3S_6$ (V)	grün	82	38.85 (39.07)	4.87 (4.92)	30.94 (31.29)
$C_{20}H_{30}Cr_2Br_2S_4$ (VIa)	braun	78	36.24 (36.26)	4.57 (4.56)	
$C_{20}H_{30}Cr_2I_2S_4$ (VIb)	braun	82	31.58 (31.75)	3.96 (4.00)	16.69 (16.95)
$C_{20}H_{30}Cr_2BrF_6PS_4$ (VII)	rotbraun	36	32.95 (33.02)	4.10 (4.16)	17.70 (17.63)

<sup>a</sup> Die Problematik der Molgewichtsbestimmung wird im Text diskutiert.*Darstellung der SO<sub>3</sub>-Addukte IV und V*

(a) *Reaktion von I und II mit SO<sub>3</sub> · pyr* [22]. Zur Lösung von 45.9 mg (0.29 mmol) SO<sub>3</sub> · pyr (pyr = Pyridin) in 20 ml CH<sub>3</sub>CN wird unter Rühren innerhalb von 5 min eine Suspension von 155 mg (0.29 mmol) I in 60 ml CH<sub>3</sub>CN zugetropft. Nachdem 16 h bei Raumtemperatur weitergerührt wurde, zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 30 ml Toluol/Aceton (2/1) auf und chromatographiert an SiO<sub>2</sub> mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch als Eluens. Man isoliert nacheinander eine dunkelgrüne (Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 3% Ausbeute), hellgrüne (Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>SO<sub>3</sub> (IV) 5%) sowie wiederum hellgrüne Zone (Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>5</sub>SO<sub>3</sub> (V) 82%).

Die Darstellung von Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>SO<sub>3</sub> (IV) folgt obiger Arbeitsvorschrift. Nach der chromatographischen Reinigung erhält man in der Reihenfolge der isolierten Zonen die Komplexe II (12% Ausbeute), IV (62%) und V (2%). IV und V sind aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (2/1) umkristallisierbar.

(b) *Luftoxidation von Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (I)*. Eine Lösung von 320 mg (0.60 mmol) I in 100 ml Toluol wird 18 h bei 45 °C an Luft gerührt. Die chromatographische Reinigung erfolgt wie unter (a) beschrieben und liefert grüne Produkte, die in ihren spektroskopischen Eigenschaften identisch mit den in (a) dargestellten Komplexen IV und V sind.

*Darstellung von VIa,b*

215 mg (0.4 mmol) I werden in 50 ml Toluol gelöst und mit der äquimolaren Menge Br<sub>2</sub> bzw. I<sub>2</sub> versetzt. Der nach 1–2 h Rühren bei Raumtemperatur gebildete braune Niederschlag wird abfiltriert, mit 10 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und vakuumgetrocknet. Nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (10/1) (VIa) bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (VIb) erhält man analysenreine, dunkelbraune Kristalle.

*Darstellung von VII*

Eine Mischung aus 116 mg (0.18 mmol) Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, 25 ml MeOH, 30 ml H<sub>2</sub>O und 57.1 mg (0.36 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete rotbraune Niederschlag enthält VII in 36% Ausbeute (bezogen auf Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>5</sub>). Das Produkt wird abfiltriert, mit 10 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen, vakuumgetrocknet und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert.



### Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_4\text{I}_2$ (VIb) mit $\text{Li}_2\text{S}_2$

Eine Lösung von 347 mg (0.46 mmol) VIb in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.92 ml einer 0.5 M  $\text{Li}_2\text{S}_2$ -Lösung in THF [23] umgesetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in 40 ml Toluol auf, filtriert und chromatographiert an  $\text{SiO}_2$  mit Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  (10/1). Dabei läßt sich eine braungrüne Zone eluieren, die aufgrund spektroskopischer Vergleichsdaten  $\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_5$  enthält (Ausbeute 22%).

### Röntgenographische Daten von $\text{Cp}^*\text{Cr}_2\text{S}_4$ (II)

Kristallgröße:  $0.23 \times 0.28 \times 0.7$  mm; Habitus: säulig;  $d(\text{röntg.})$   $1.48 \text{ Mg m}^{-3}$ ;  $F(000)$  524; triklinen Kristallsystem: Raumgruppe  $P\bar{1}(2)$ ; Gitterkonstanten:  $a$  8.179(7),  $b$  10.158(8),  $c$  14.21(1) Å;  $\alpha$  89.90(7),  $\beta$  84.66(7),  $\gamma$  73.67(7)°;  $V$  1127.7 Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; linearer Absorptionskoeffizient:  $\mu$  13.01  $\text{cm}^{-1}$ ; 3718 vermessene Reflexe, davon 3690 voneinander unabhängige Reflexe mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$  (Syntex P3-Vierkreisdiffraktometer; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung  $\lambda$  0.71069 Å; Meßbereich  $3 < 2\theta < 60^\circ$ ); Patterson- und Fourier-Methoden, Verfeinerung bis  $R(\text{anisotrop}) = 0.054$ ;  $R_w = 0.051$ .

### Literatur

- 1 M. Rakowski DuBois, R.C. Haltiwanger, D.J. Miller und G. Glatzmeier, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 5245; C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, Organometallics, 1 (1982) 1551; D.A. Rajan, M. McKenna, J. Noordik, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski DuBois, Organometallics, 3 (1984) 831; R. Weberg, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski DuBois, Organometallics, 4 (1985) 1315; T.B. Rauchfuss, D.P.S. Rodgers und S.R. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 3114; A.C. Lizano und M.E. Noble, Inorg. Chem., 27 (1988) 749.
- 2 H. Brunner, H. Kauermann, W. Meier und J. Wachter, J. Organomet. Chem., 263 (1984) 183.
- 3 C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 6321.
- 4 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, P. Weber, M.L. Ziegler, J.H. Enemark und C.G. Young, J. Organomet. Chem., 309 (1986) 313.
- 5 H. Brunner, J. Wachter, E. Guggolz und M.L. Ziegler, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1765.
- 6 L.Y. Goh und T.C.W. Mak, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1474.
- 7 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, Organometallics, 1 (1982) 1107.
- 8 A. Müller und E. Diemann, Adv. Inorg. Chem., 31 (1987) 89.
- 9 E. Guggolz, Dissertation Universität Heidelberg, 1984.
- 10 H. Brunner, A. Merz, J. Pfauntsch, O. Serhadli, J. Wachter und M.L. Ziegler, Inorg. Chem., 27 (1988) 2055.
- 11 C.G. Davies, R.J. Gillespie, J.J. Park und J. Passmore, Inorg. Chem., 10 (1971) 2781.
- 12 J. Amarasekera, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, Inorg. Chem., 26 (1987) 2017.
- 13 H. Brunner, U. Klement, J. Pfauntsch und J. Wachter, Angew. Chem., 99 (1987) 268; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 230; H. Brunner, H. Kauermann, J. Pfauntsch, J. Wachter, J.H. Enemark und C.G. Young, J. Organomet. Chem., 331 (1987) 45.
- 14 J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem., 532 (1986) 184.
- 15 G.J. Kubas, H.J. Wasserman und R.R. Ryan, Organometallics, 4 (1985) 419.
- 16 G.J. Kubas, persönliche Mitteilung.
- 17 R.W. Horn, E. Weissberger und J.P. Collman, Inorg. Chem., 9 (1970) 2367.
- 18 J. Pfauntsch, Dissertation Universität Regensburg, 1988.
- 19 I.B. Benson, S.A.R. Knox, P.J. Naish und A.J. Welch, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 2235; N.G. Connelly, G.A. Johnson, B.A. Kelly und P. Woodward, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 436; S.D. Killips und S.A.R. Knox, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1260.
- 20 L.E. Bogan Jr., T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, Inorg. Chem., 24 (1985) 3720.

- 21 M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 742; H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 708; H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W.A. Hermann, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 237.
- 22 H.H. Sisler und L.F. Audrieth, *Inorg. Synth. II*, (1946) 173.
- 23 J.A. Gladysz, V.K. Wong und B.S. Jick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 838.