Photolytisch induzierte Reaktionen von $CpCo(CO)_2$ ($Cp = C_5H_5$, C_5H_4Me, C_5Me_5 und C_5Ph_5) mit Thiiran zu dinuklearen 1,2-Ethandithiolato-*S*-*S*-Komplexen

Photolytically Induced Reactions of $CpCo(CO)_2$ ($Cp = C_5H_5$, C_5H_4Me, C_5Me_5 and C_5Ph_5) with Thiirane Yielding Dinuclear 1,2-Ethanedithiolato-*S*,*S* Complexes

Stefan Drobnik[a], Carola Stoll[a], Heinrich Nöth[a], Kurt Polborn[a], Wolfgang Hiller[b] und Ingo-Peter Lorenz[a]

[a] Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstr. 5 – 13, D-81337 München, Deutschland
[b] Department Chemie, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-85748 Garching, Deutschland

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. I.-P. Lorenz. Fax: +49(0)89 2180-77867.
E-mail: ipl@cup.uni-muenchen.de

Z. Naturforsch. **61b,** 1365 – 1376 (2006); eingegangen am 7. Juni 2006

Herrn Professor Hansgeorg Schnöckel zum 65. Geburtstag gewidmet

The complexes $CpCo(CO)_2$ ($Cp = C_5H_5$, C_5H_4Me, C_5Me_5 and C_5Ph_5) (**1a** – **d**) react with thiirane C_2H_4S under UV-irridiation in THF to form the dinuclear μ_2-1,2-ethanedithiolate-*S*,*S* complexes $[(CpCo)_2(\mu_2\text{-}S_2C_2H_4)]$ (**2a** – **d**) as main products. Using column chromatography, in case of $Cp = C_5H_5Me$ also the dimeric complex $[C_5H_4MeCo(\mu_2\text{-}S_2C_2H_4)]_2$ (**3b**), in case of $Cp = C_5Ph_5$ the mixed disulfido-sulfido complex $[(C_5Ph_5Co)_2(\mu_2\text{-}S_2)(\mu_2\text{-}S)]$ (**4d**) were isolated in small yields. Only **2a** reversibly adds SO_2 gas to form the μ_2-SO_2 complex $[(C_5H_5CoSCH_2)_2(\mu_2\text{-}SO_2)]$ (**5a**). A bromo ligand bridging the Co atoms can be introduced by the reaction of $[(C_5Me_5CoBr_2)]_2$ (**6c**) with 1,2-ethanedithiol which gives the cationic complex $[(C_5Me_5CoSCH_2)_2(\mu_2\text{-}Br)]_2CoBr_4$ (**7c**). All compounds have been characterized by their IR, ^1H and ^{13}C NMR and MS spectra and compounds **2b** – **d**, **3b** and **7c** by X-ray structure analyses, which prove the *pseudo* tetrahedral skeleton $(CpCoS)_2$ and the ethane bridge between both sulfur atoms. **3b** shows, however, a new unsymmetrical bonding mode of both dithiolato bridges with η^1-S und μ_2-S ligand functions.

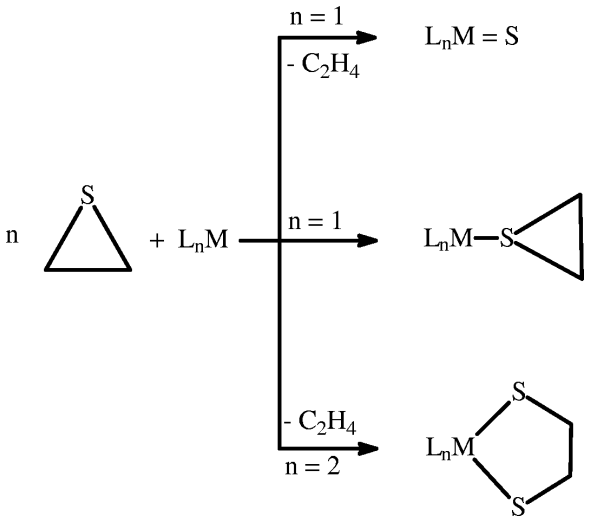
Key words: Cyclopentadienylcobalt Complexes, 1,2-Ethanedithiolato-*S*-*S* Bridges, Bromo Bridge, Decarbonylation Reaction, X-Ray Data

Einleitung

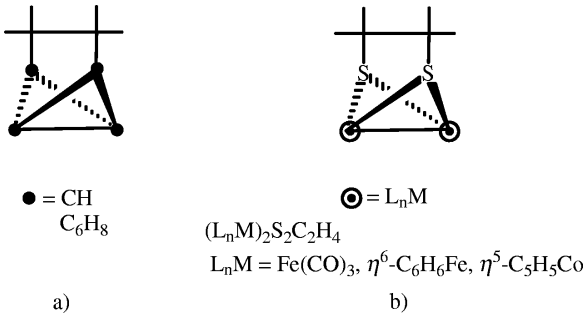
Thiirane sind vielseitige und nützliche Reagenzien in der organischen und metallorganischen Chemie [1, 2]. Aufgrund ihrer Ringspannung und der Polarität der C-S-Bindung reagieren sie bevorzugt unter Ringöffnung, die sowohl elektrophil (am S-Atom) als auch nukleophil (am C-Atom) erfolgen kann; sie wird häufig von Di-, Oligo- und Polymerisationen begleitet [3, 4], die für technische Anwendungen z. B. in der Gummiindustrie bedeutsam sind [5]. Die gezielte S- (bzw. H_2S)-Eliminierung unter Freisetzung von Alkenen (bzw. Alkinen) kann thermisch, photochemisch oder unter Verwendung spezieller Desulfurierungsreagenzien induziert werden. Solche können auch geeignete Komplexfragmente sein, wie wir, aber auch andere Autoren zeigen konnten [6 – 8]. Diese metallinduzierte Zersetzung von Thiiran führt vmtl. über intermediäre Thiiran-S-Komplexe letztlich zu Übergangsmetall-Schwefel-Komplexen bzw. -Sulfiden (vgl. eigene Beispiele [8], Schema 1). Der erste Nachweis gelang Kull im eigenen Arbeitskreis mit der spektroskopischen Charakterisierung von $(Ph_3P)_2Pt(SC_2H_4)$ [9]. 1987 gelang Rauchfuss *et al.* der endgültige Beweis für deren Existenz durch die Einkristall-Strukturaufklärung von $[CpRu(PPh_3)_2(SC_2H_4)]CF_3SO_3$ [10].

Ausgehend von Thiiran lassen sich aber auch 1,2-Ethandithiolato-Komplexe [11 – 15] herstellen; solche entstehen vmtl. über intermediäre Bisthiiran-Komplexe, wobei nach einer einseitigen C-S-Ringöffnung

0932–0776 / 06 / 1100–1365 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



Schema 1. Mögliche Produkte bei komplexchemischen Umsetzungen von Thiiranen.



Schema 2. Zum Dihydrobenzvalen (a) isolobale 1,2-Ethandithiolato-*S,S*-Komplexe (b).

freigesetzter Schwefel eingebaut und an das Metall koordiniert wird. Als Beispiele seien die Arbeiten von Seyferth *et al.* und von uns am System $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ [13, 14, 16, 17] angeführt. Besonders eingehend, v. a. in katalytischer Hinsicht, wurden auf andere Weise erhaltene, verbrückte Bis(1,2-ethandithiolato-*S,S*)-Komplexe der 5. und 6. Nebengruppe von Rakowski, Du Bois *et al.* [12, 18] untersucht. Beim Einsatz von Übergangsmetall-Hydrido-Komplexen wurden Hydrogensulfido-Komplexe erhalten, die mit Alkenen bzw. Alkinen zu 1,2-Ethan- bzw. 1,2-Ethendithiolato-*S,S*-Komplexen weiter reagieren [19].

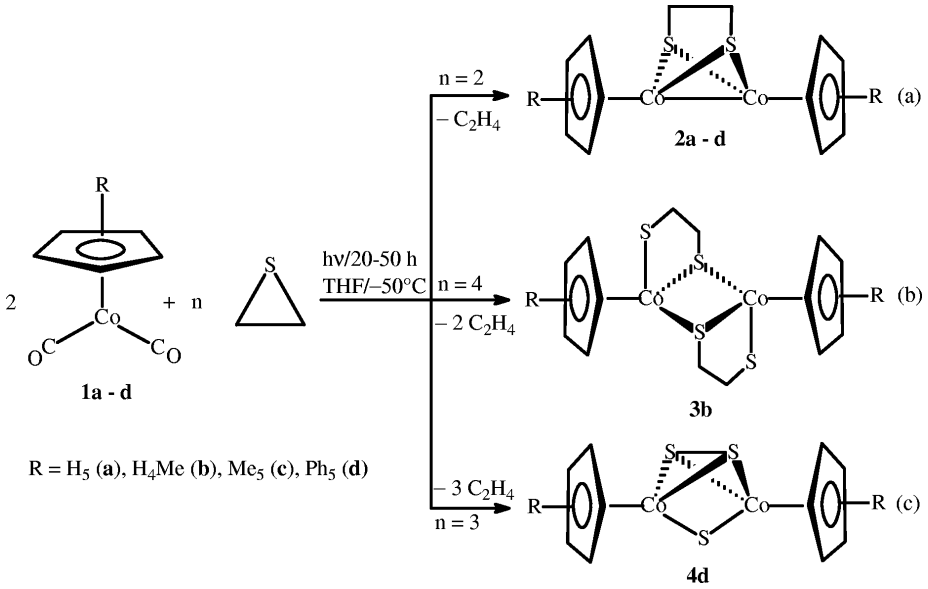
Über 1,2-Ethandithiolato-*S,S*-Komplexe ist bisher weniger zusammenfassend berichtet worden [20] als über ungesättigte 1,2-Ethen- bzw. 1,2-Phenylendithiolato-*S,S*-Komplexe (= Dithiolen-Komplexe) [21–24], die im Zusammenhang mit eindimensionalen Leitern (v. a. in der Nickel-Triade) intensiv untersucht wurden. Auch in der Cobalttriade kennt man fast nur ein- und zweikernige Dithiolato-*S,S*-Komplexe des Typs $(\eta^n$-Ligand$)_2Co_2S_2X_2$ mit ungesättigter Brücke X_2 zwischen den S-Atomen; Beispiele sind $(\eta^5\text{-}C_5H_5Co)_2\text{-}S_2C_6H_4$ [21], $(\eta^5\text{-}C_5H_5Co)_2S_2B_2H_2$ [25], $(\eta^5\text{-}C_5H_5\text{-}Co)_2S_2C_2B_{10}H_{10}$ [26], $(\eta^5\text{-}C_5Me_5Co)_2S_2B_7H_9$ [27] und $(\eta^5\text{-}C_5H_5Co)_2S_2C_{10}S_2Cl_4$ [28]. Unseres Wissens ist als einziger Komplex mit gesättigter 1,2-Ethanbrücke X_2 und dem hier untersuchten Strukturmotiv nur der Rh-Komplex $(\eta^4\text{-CODRh})_2S_2C_2H_4$ publiziert [15]. Prinzipiell sollten aber wegen der Isolobal-Beziehung $(CO)_3Fe \hat{=} CpCo$ analoge 1,2-Ethandithiolato-*S,S*-Komplexe möglich sein. Sie leiten sich formal strukturell von Dihydrobenzvalen ab (Schema 2). In dieser Arbeit werden deshalb photochemische Umsetzungen von $\eta^5\text{-}Cp^RCo(CO)_2$ (Cp^R = C_5H_5, C_5H_4Me, C_5Me_5, C_5Ph_5) (**1a–d**) mit Thiiran C_2H_4S beschrieben, die zur Bildung von Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-}Cp^RCo)_2(\mu_2\text{-}S_2C_2H_4)]$ (**2a–d**) geführt haben und im Falle von **2b–d** auch strukturell charakterisiert wurden. Als Nebenprodukte konnten zwei weitere Zweikern-Komplexe isoliert werden, das Dimer $[\eta^5\text{-}C_5H_4MeCoS_2C_2H_4]_2$ (**3b**) mit einer im Vergleich zu **2b** zusätzlichen 1,2-Ethandithiolato-*S,S*-Brücke und $[(\eta^5\text{-}C_5Ph_5Co)_2(S_2)S]$ (**4d**), ohne C_2H_4-Brücke, aber mit einer zusätzlichen Sulfido-Brücke. Nur Komplex **2a** nimmt reversibel SO_2-Gas unter Bildung von **5a** auf; die formale Addition einer Halogenbrücke zwischen beiden Co-Zentren zu **7c** gelingt auf Umwegen aus dem neutralen μ_2-Dibromo-Komplex **6c** durch Umsetzung mit 1,2-Ethandithiol.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Die photochemische Umsetzung von $\eta^5\text{-}Cp^R\text{-}Co(CO)_2$ (Cp^R = C_5H_5, C_5H_4Me, C_5Me_5, $C_5\text{-}Ph_5$) (**1a–d**) mit Thiiran bei niedrigen Temperaturen führt stets zu den dinuklearen μ_2-1,2-Ethandithiolato-*S,S*-Komplexen $(\eta^5\text{-}Cp^RCo)_2(\mu_2\text{-}S_2\text{-}C_2H_4)$ (**2a–d**) (Schema 3a). Daneben lassen sich in Abhängigkeit vom Cp^R-Liganden nach aufwendiger säulenchromatographischer Trennarbeit zwei weitere dinukleare Komplexe, das Dimer $[\eta^5\text{-}C_5H_4MeCo(\mu_2\text{-}S_2C_2H_4)_2]$ (**3b**) (Schema 3b) und der Schwefel-verbrückte Komplex $[(\eta^5\text{-}C_5Ph_5Co)_2(\mu_2\text{-}S_2)(\mu_2\text{-}S)]$ (**4d**) (Schema 3c), isolieren und charakterisieren.

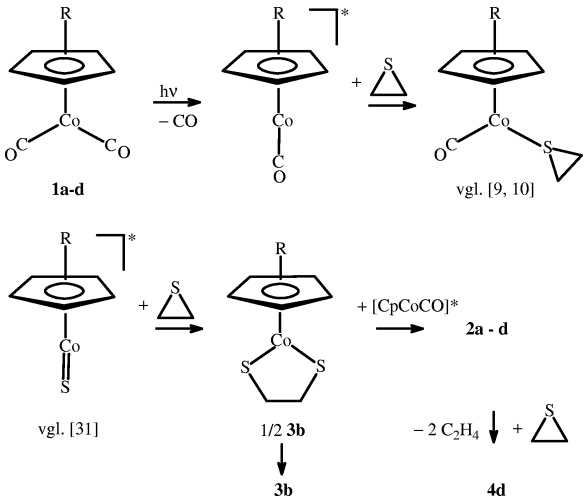
Es entstehen noch andere ein- und dreikernige Komplexe [29], über die aber aus thematischen Gründen



Schema 3. Synthese der Komplexe **2a**–**d** (a), **3b** (b) und **4d** (c).

an anderer Stelle berichtet wird. Über den Bildungsmechanismus der unterschiedlichen Produkte gemäß Schema 3 kann nur spekuliert werden (vgl. Schema 4). Bei Belichtung der Edukte **1a**–**d** entsteht nach CO-Eliminierung der 16-Elektronen-Komplex η^5-Cp^RCoCO, der für $Cp^R = C_5H_5$ von Brintzinger *et al.* bei −78 °C in Toluol IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde [30]. Durch nukleophile Addition von C_2H_4S entsteht zunächst das Addukt η^5-$Cp^RCo(CO)S_2C_2H_4$, das sich unter C_2H_4- und CO-Abspaltung (bei weiterer UV-Bestrahlung) zum Intermediat η^5-$Cp^RCo{=}S$ umwandeln kann. Über den analogen, ebenfalls instabilen SO-Komplex von Rhodium, η^5-Cp^RRhSO ($Cp^R = C_5H_5$, C_5H_4Me) ist berichtet worden [31]. η^5-$Cp^RCo{=}S$ kann mit einem zweiten C_2H_4S-Molekül unter Insertion zum monomeren μ_2-1,2-Ethandithiolato-*S,S*-Komplex η^5-$Cp^RCoS_2C_2H_4$ weiterreagieren. Diese instabile Stufe, weil 16-Elektronen-Spezies, wird im Falle von $Cp^R = C_5H_4Me$ durch dessen Dimerisierung zu **3b** indirekt nachgewiesen (vgl. Schema 3b). Die abschließende Bildung von **2a**–**d** lässt sich durch Reaktion der beiden 16-Elektronen-Spezies (1/2 **3a**–**d**) und η^5-Cp^RCoCO unter CO-Eliminierung erklären. Die Bildung von **4d** könnte über eine C_2H_4-Eliminierung aus der Brücke bei gleichzeitiger S-Insertion in die Co-Co-Bindung von **2d** ablaufen (vgl. Schema 4).

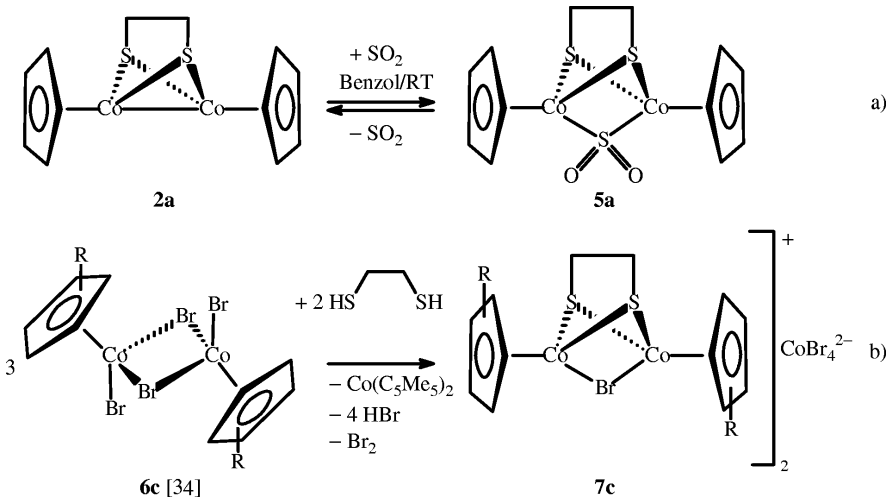
Der schwarzgrüne SO_2-Komplex **5a** wird durch Umsetzung von **2a** mit getrocknetem SO_2-Gas bei R. T. in Benzol hergestellt (Schema 5a). Es handelt



Schema 4. Möglicher Bildungsverlauf für die Komplexe **2a**–**d**, **3b** und **4d** aus $CpCo(CO)_2$ und Thiiran.

sich formal um eine elektrophile Addition von SO_2 an die Co-Co-Bindung von **2a**, eine allgemeine Synthesemethode von μ_2-SO_2-Komplexen [32]. Ausgehend von $[\eta^5\text{-}C_5H_5Co(\mu_2\text{-}PR_2)]_2$, *isolobal* zu **2a**, gelang Chen *et al.* auf diese Weise die Darstellung der analogen SO_2-verbrückten Komplexe $[\{\eta^5\text{-}C_5H_5Co(\mu_2\text{-}PR_2)\}_2(\mu_2\text{-}SO_2)]$ [33].

Die Insertion von S oder SO in die Co-Co-Bindung von **2a**–**d** gelang auf direktem Wege nicht. Es gelang aber, auf indirektem Weg das Bromonium-Kation Br^+ zu inserieren, wenn als Edukt die bereits früher



Schema 5. Synthese der Komplexe **5a** (a) und **7c** (b).

von uns dargestellte Tetrabromo-Verbindung $[\eta^5\text{-}C_5Me_5CoBr_2]_2$ (**6c**) [34] mit 1,2-Ethandithiol umgesetzt wurde, wobei sich das Salz $[\{\eta^5\text{-}C_5Me_5Co\}_2(\mu_2\text{-}S_2C_2H_4)\mu_2\text{-}Br]_2CoBr_4$ (**7c**) bildete (vgl. Schema 5b).

Die grünen Feststoffe **2a**–**d** entstehen in mäßigen Ausbeuten von 10–20 %, lösen sich in polaren Solvenzien wie THF, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und sogar in Benzol, aber nicht in unpolaren wie *n*-Pentan, *n*-Hexan und Cyclohexan. Sie schmelzen zwischen 60 und 160 °C, **2d** erst bei 225 °C unter Zersetzung. Ihre Lösungen sind an Luft mehrere Stunden stabil, die Feststoffe zersetzen sich erst nach einigen Tagen, wobei die Stabilität in der Substituenten-Reihe C_5H_5 (**a**) → C_5Ph_5 (**d**) zunimmt. Das Dimer **3b** ist fast schwarz mit leichtem violetten Schimmer, entsteht nur in 4 % Ausbeute, löst sich praktisch in allen gängigen Solvenzien und schmilzt bei 141 °C unter Zersetzung. Der schwefelreiche Komplex **4d** entsteht in 6 % Ausbeute, ist schwarz metallisch glänzend, zersetzt sich bei 147 °C und löst sich gut in polaren, schlecht in unpolaren Solvenzien.

Spektroskopische Charakterisierung

Die Charakterisierung der Verbindungen **2a**–**d**, **3b**, **4d**, **5a** und **7c** erfolgte über ^{1}H-NMR-, $^{13}C\{^1H\}$-NMR-, IR- und Massenspektroskopie.

In den ^{1}H-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) von **2a**–**d** erhält man für die äquivalenten Protonen der Ethandithiolato-Brücke stets ein Singulett, das in Abhängigkeit vom Cp^R-Liganden von $\delta = 1.29$ (**2a**) über 1.34 (**2b**) und 1.43 (**2c**) nach 1.92 ppm (**2d**) wandert. Die Cp-Protonen von **2a** liefern ein Singulett bei $\delta = 4.87$ ppm, die von **2b** zwei Signale bei $\delta = 4.64$ und 4.84 ppm für zwei Sätze nichtäquivalenter Protonen. Für die Protonen der Cp-Substituenten von **2b**–**d** werden Singuletts bei $\delta = 1.93$ (**2b**) und 1.82 ppm (**2c**) bzw. ein Multiplett bei $\delta = 6.80-7.07$ ppm (**2d**) registriert. In den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) von **2a**–**d** erscheint für die C-Atome der Ethandithiolato-Brücke ebenfalls stets nur ein Signal zwischen $\delta = 32$ und 36 ppm. Für die C-Atome der Cp^R-Liganden ($Cp^R = C_5H_5$, C_5Me_5, C_5Ph_5) beobachtet man Singuletts bei $\delta = 77.22$ (**2a**), 86.20 (**2c**) und 94.70 ppm (**2d**), dagegen 3 Signale bei $\delta = 76.56$, 77.27 und 92.95 ppm für **2b** ($Cp^R = C_5H_4Me$). Für die Methylgruppen werden Singuletts bei $\delta = 14.42$ (**2b**) bzw. 11.10 ppm (**2c**) und für die Phenylgruppen von **2d** insgesamt 4 Signale zwischen $\delta = 126.32$ und 139.96 ppm registriert.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **3b** erweist sich als sehr komplex; das Auftreten von 2 Signalen bei $\delta = 1.66$ und 1.73 ppm für die Methylgruppen weist auf das Vorliegen zweier Isomerer im Verhältnis 2 : 1 hin. Die diastereotopen Methylenprotonen der $C_2H_4S_2$-Brücken zeigen insgesamt 5 Multipletts zwischen $\delta = 1.12$ und 2.95 ppm, die Ringprotonen der C_5H_4Me-Liganden fünf Signale unterschiedlicher Intensität zwischen $\delta = 4.65$ und 5.05 ppm. Das o. g. Isomerenverhältnis lässt sich nicht rekonstruieren, da offensichtlich Signalüberlappung auftritt. Das Integralverhältnis von Brücken- zu Ringprotonen ist aber exakt 1 : 1. Die Signale im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **3b** lassen sich mit Ausnahme von dem der Methylgruppe (Singulett bei $\delta = 12.46$ ppm) wieder in zwei Gruppen mit unterschiedlicher Intensität einteilen, was das Vorliegen zweier Isomerer unterstützt. Die beiden Signale

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturbestimmung der μ_2-1,2-Ethandithiolato-*S*,*S*-Komplexe **2b – d**, **3b** und **7c** [35].

	2b	**2c**	**2d**	**3b**	**7c**
Formel	$C_{14}H_{18}Co_2S_2$	$C_{22}H_{34}Co_2S_2$	$C_{74}H_{58}Cl_4Co_2S_2$	$C_{16}H_{22}Co_2S_4$	$C_{46}H_{70}Br_6Cl_6Co_5S_4$
Molekülmasse	368.26	480.51	1270.98	460.4	1738.07
Kristallgröße [mm^3]	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$	$0.27 \times 0.33 \times 0.47$	$0.23 \times 0.43 \times 0.53$	$0.50 \times 0.50 \times 0.21$	$0.53 \times 0.43 \times 0.27$
Temperatur [K]	193(2)	296(2)	296(2)	293(2)	293(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$C2$
Gitterkonstanten					
a [pm]	1210.5(3)	845.4	1360.5(3)	914.1(1)	18.735(5)
b [pm]	844.8(2)	1464.2	1414.0(4)	1240.5(1)	14.816(2)
c [pm]	1396.4(3)	1912.2	1883.0(5)	796.6(1)	11.596(2)
α [°]	90.00(2)	90.00	109.35(2)	90.00(2)	90.00(2)
β [°]	91.11(2)	102.44	97.21(2)	101.89(1)	95.95(2)
γ [°]	90.00(2)	90.00	107.22(2)	90.00(2)	90.00(2)
Volumen [10^6 pm^3]	1427.7(6)	2311.3(13)	3162.5(16)	8839.2(16)	3201.5(11)
Z	4	4	2	2	2
Dichte (ber.) [Mgm^{-3}]	1.713	1.381	1.335	1.730	1.803
Absorptionskoeff. [mm^{-1}]	2.593	1.620	0.802	2.341	5.424
$F(000)$	752	1008	1312	852	1714
Diffraktometer	Siemens P4	Enraf-Nonius CAD4	Enaf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung [pm]	71.073	71.069	71.069	71.069	71.069
2Θ-Bereich [°]	5.84 – 49.98	2.18 – 22.97	2.23 – 22.97	4.92 – 48.72	4.82 – 47.96
Index-Bereich	$-14 \le h \le 14$	$-9 \le h \le 9$	$-14 \le h \le 14$	$-11 \le h \le 11$	$-21 \le h \le 21$
	$-1 \le k \le 10$	$0 \le k \le 16$	$-14 \le k \le 15$	$0 \le k \le 14$	$-16 \le k \le 16$
	$-16 \le l \le 16$	$0 \le l \le 21$	$-20 \le l \le 0$	$0 \le l \le 16$	$-13 \le l \le 13$
Gemessene Reflexe	2817	3472	9093	4146	5453
Unabhängige Reflexe	1260 ($R_{int} = 0.0363$)	2569 ($R_{int} = 0.0254$)	8726 ($R_{int} = 0.0299$)	2016 ($R_{int} = 0.0275$)	4726 ($R_{int} = 0.0275$)
Absorptionskorrektur	psi-scan	psi-scan	psi-scan	semi-empirical	semi-empirical
Max./min. Transmission	0.764/0.585	0.9981/0.9433	0.9976/0.9024	0.9969/0.8148	0.9983/0.7138
Lösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Volle Matrix
Verfeinerung	least-squares an F^2	least-squares an F^2	least-squares an F^2	least-squares an F^2	least-squares an F^2
Parameter/restraints	1260/83	245/0	760/16	451/11	313/1
GOOF(F^2)	1.127	1.063	0.995	1.034	1.206
R-Wert [$I \ge 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0321$;	$R_1 = 0.0324$;	$R_1 = 0.0668$;	$R_1 = 0.0247$;	$R_1 = 0.0380$;
	$wR_2 = 0.0826$	$wR_2 = 0.0824$	$wR_2 = 0.1843$	$wR_2 = 0.0271$	$wR_2 = 0.0964$
R-Wert (alle Daten)	0.0352	$R_1 = 0.0410$;	0.0939	–	$R_1 = 0.0492$;
	0.0845	$wR_2 = 0.0864$	0.1989		$wR_2 = 0.1069$
Restelektronendichte [10^{-6} e pm^{-3}]	0.605/−0.814	0.319/−0.322	0.871/−0.713	–	0.476/−0.457
Programmsystem	SHELXS97	SHELXS97	SHELXS97	SHELXTL-PLUS	SHELX93
	SHELXL93	SHELXL97	SHELXL97	SHELXS93	SHELXS86
CCDC-Nummer	296014	203251	290717	–	290718

bei $\delta = 42.05$ und 33.76 ppm für die Ethanbrücke und die fünf Signale bei $\delta = 82.87$, 84.29, 84.49, 85.09 und 100.70 ppm für die C-Atome des C_5H_4Me-Liganden gehören offensichtlich zur Gruppe I, für die Gruppe II sind es die entsprechenden Signale bei $\delta =$ 34.50 und 35.63 bzw. $\delta = 85.23$, 85.39, 85.50, 86.03 und 101.13 ppm. Diese Zuordnungen werden durch die Korrelation im ^{13}C-DEPT-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$ und Pulswinkel 135°) bestätigt.

Aussagen über die beiden isomeren Formen können mit diesem Datenmaterial nicht getroffen werden. Es könnte sich wegen unterschiedlicher Orientierung der Cp-ständigen Me-Gruppen um zwei Konformere handeln, aber auch um *cis-trans*-Isomere bezüglich der Dithiolato-Brücken, wobei das *trans*-Isomer stabiler sein und auch letztlich auskristallisieren sollte, was das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **3b** bestätigt.

Die ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren der Trisulfido-Verbindung **4d** zeigen ein Multiplett bei $\delta =$ 6.89 – 7.16 ppm für die Phenylprotonen und 4 Signale bei $\delta = 127.21$, 130.12, 132.80 und 138.75 ppm für die C-Atome der Phenylgruppen. Für die quartären C-Atome der Cp-Liganden wird lediglich ein schwaches Signal bei $\delta = 96.8$ ppm registriert.

Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren von **5a** und **7c** lassen sich ebenfalls leicht zuordnen. Der SO_2-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2b** – **d**.

2b		**2c**		**2d**	
Co1-Co1a	241.08(8)	Co1-Co2	247.63(8)	Co1-Co2	261.03(13)
Co1-S1a	218.69(7)	Co1-S1	216.6(1)	Co1-S1	217.5(2)
Co1-S1	218.55(8)	Co1-S2	217.8(1)	Co1-S2	218.5(2)
S1-C7	183.9(3)	Co2-S1	216.9(2)	Co2-S1	217.2(2)
C7-C7a	151.8(7)	Co2-S2	217.1(1)	Co2-S2	217.0(2)
Co1-Cp_{av}	206.2	S1-C21	182.7(4)	S1-C71	184.2(6)
		S2-C22	183.3(5)	S2-C72	183.4(6)
		C21-C22	147.9(7)	C71-C72	150.2(8)
		Co1-Cp_{av}	205.8	Co1-Cp_{av}	2.094
		Co2-Cp_{av}	205.3	Co2-Cp_{av}	2.093
S1-Co1-S1a	83.08(4)	S1-Co1-S2	83.44(4)	S1-Co1-S2	81.81(6)
Co1-S1-Co1a	66.93(3)	S1-Co2-S2	83.53(4)	S1-Co2-S2	82.20(7)
S1-Co1-Co1a	56.57(2)	Co1-S1-Co2	69.67(3)	Co1-S1-Co2	73.81(6)
S1a-Co1-Co1a	56.52(2)	Co1-S2-Co2	69.41(3)	Co1-S2-Co2	73.65(6)
C7-S1-Co1	103.14(9)	S1-Co1-Co2	55.19(3)	S1-Co1-Co2	53.06(4)
C7-S1-Co1a	102.24(9)	S2-Co1-Co2	55.21(3)	S2-Co1-Co2	52.92(5)
S1-C7-C7a	111.98(9)	Co1-Co2-S1	55.11(3)	Co1-Co2-S1	53.13(5)
		Co1-Co2-S2	55.41(3)	Co1-Co2-S2	53.43(5)
		C21-S1-Co1	101.8(2)	C71-S1-Co1	102.9(2)
		C21-S1-Co2	100.2(2)	C71-S1-Co2	97.4(2)
		S1-C21-C22	112.3(3)	S1-C71-C72	110.7(4)
		S2-C22-C21	112.0(3)	S2-C72-C71	110.8(4)
		Co1-S2-C22	99.6(2)	Co1-S2-C72	97.6(2)
		Co2-S2-C22	101.3(2)	Co2-S2-C72	103.0(2)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3b** und **7c**.

3b		**7c**	
Co-S1	222.7(1)	Co1-S1	225.3(3)
Co-S2	225.6(1)	Co1-S2	223.6(3)
Co-S1a	224.7(1)	Co2-S1	225.6(3)
C1-S1	182.5(3)	Co2-S2	222.8(3)
C2-S2	182.0(3)	S1-C21	179.7(2)
C1-C2	150.0(4)	S2-C22	182.4(2)
Co-Cp_{av}	208.1	C21-C22	149(2)
Co···Coa	331.0	Co1-Br1	241.9(2)
		Co2-Br1	242.2(2)
		Co1-Cp_{av}	206.9
		Co2-Cp_{av}	207.4
		Co3-Br_{av}	241.7
		Co1···Co2	293.5(2)
S1-Co-S2	90.3(1)	Co1-S1-Co2	81.22(11)
S2-Co-S1a	87.5(1)	Co1-S2-Co2	82.21(11)
S1-Co-S1a	84.7(1)	S1-Co1-S2	77.63(12)
Co-S1-Coa	95.3(1)	S1-Co2-S2	77.71(12)
Co-S1-C1	99.9(1)	Co1-Co2-S1	49.33(8)
Co-S2-C2	104.7(1)	Co1-Co2-S2	49.01(3)
C1-S1-Coa	113.3(1)	Co2-Co1-S1	49.44(8)
S1-C1-C2	113.5(2)	Co2-Co1-S2	48.78(3)
S2-C2-C1	112.3(2)	S1-C21-C22	110.8(2)
		S2-C22-C21	111.9(10)
		Co1-Br1-Co2	74.64(6)
		S2-Co2-Br1	86.86(10)
		S1-Co2-Br1	86.20(10)
		S2-Co1-Br1	86.76(10)
		S1-Co1-Br1	86.35(10)

Komplex **5a** zeigt jeweils Singuletts für die Methylen- und Cp-Protonen bei $\delta = 3.01$ und 4.67 ppm und für die C-Atome der Ethanbrücke und des C_5H_5-Liganden

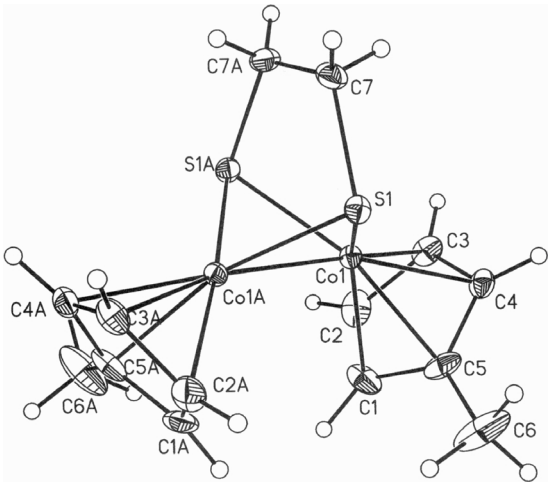


Abb. 1. Molekülstruktur von **2b** (ORTEP, Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

bei $\delta = 43.61$ und 84.20 ppm. Der Bromonium-Komplex **7c** weist ebenso nur Singuletts für die CH_2- und CH_3-Protonen bei $\delta = 1.22$ und 1.54 ppm und für die entsprechenden C-Atome bei $\delta = 31.7$ und 93.1 ppm auf, daneben noch eines für die Methylsubstituenten bei $\delta = 22.7$ ppm. Im Vergleich mit **2a** – **d** fällt auf, dass die Signale von **7c** für die H- und C-Atome der Ethandithiolato-Brücke etwas hochfeldverschoben sind. Danach vermindert das Bromonium-Kation den elektronenziehenden Effekt der Co-Zentren auf die $C_2H_4S_2$-Brücke.

Die IR-Spektren sämtlicher Komplexe sind sich mit Ausnahme des SO_2-Komplexes **5a** sehr ähnlich. Sie weisen die üblichen Absorptionen für CH-, C–C- und C=C-Valenz- und Deformationsschwingungen im aliphatischen und aromatischen Bereich auf. Lediglich **5a** zeichnet sich durch die beiden intensiven $\nu(SO_2)$-Absorptionen bei 1161 und 1027 cm^{-1} aus, die aufgrund ihrer Frequenzlage und -differenz die SO_2-Brücke bestätigen [32].

Von den Komplexen **2a** – **c** bzw. **2d**, **3b**, **4d** und **5a** wurden EI- bzw. FD-Massenspektren aufgenommen, die jeweils den korrekten $m/z = [M^+]$-Peak aufweisen, aber auch Bruchstücke von Fragmentierungen (vgl. Experimenteller Teil). Das Salz **7c** wurde mit der FAB^+-MS-Methode gemessen und zeigt mit $m/z = 561$ den Massenpeak des Kations.

Röntgenstrukturanalysen

Aufgrund der Isolobalbeziehung $(CO)_3Fe \triangleq \eta^5$-$Cp^RCo$ wurde für **2a** – **d** das gleiche Molekülgerüst

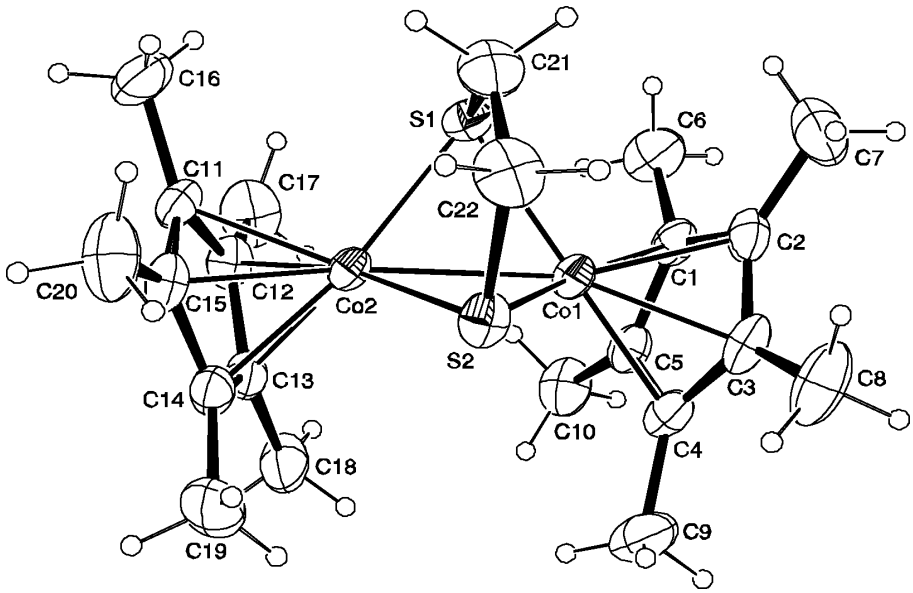


Abb. 2. Molekülstruktur von **2c** (ORTEP, Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

wie für den schon früher von uns charakterisierten Eisenkomplex $[(CO)_3Fe(SCH_2)]_2$ [13] erwartet. Trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2a** ($Cp^R = C_5H_5$) zu erhalten. Das Ausweichen auf substituierte Cp^R-Liganden ($Cp^R = C_5H_4Me$, C_5Me_5, C_5Ph_5) lieferte entweder durch einfaches Stehenlassen in Pentan (**2b**) bzw. Aceton (**2c**) oder durch Diffusion von Essigester/Aceton in eine gesättigte Lösung von **2d** in CH_2Cl_2 schließlich geeignete Einkristalle. Solche von **3b** wurden durch Überschichten einer Lösung in CH_2Cl_2 mit Aceton erhalten und die von **7c** kristallisierten aus einer Lösung in $CDCl_3$ im NMR-Röhrchen nach einigen Tagen als 1 : 2-Solvat aus. Die Kristall- und Messdaten von **2b**–**d**, **3b** und **7c** sind aus Tab. 1 ersichtlich. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **2b**–**d** bzw. **3b** und **7c** sind in Tab. 2 bzw. Tab. 3 zusammengefasst. Die Molekülstrukturen der fünf Komplexe (**7c** ohne $CDCl_3$) sind in den Abb. 1–5 dargestellt.

Die Komplexe **2b**–**d** bestehen aus einem *pseudo* tetraedrischen $[Cp^RCoS]_2$-Grundgerüst, dessen S_2-Einheit ohne direkte bindende S–S-Wechselwirkung durch C_2H_4 überbrückt ist. Innerhalb der Molekülhälften sind analoge Bindungslängen und -winkel äquivalent und mit denen des isolobalen Eisenkomplexes $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ [13] bis auf die M-M-Abstände vergleichbar. Der Co-Co-Abstand vergrößert sich mit dem Cp^R-Liganden von 241.08(8) (**2b**) über 247.60(7) (**2c**) bis auf 261.03(13) pm (**2d**), liegt aber in allen Fällen im Bereich von Co-Co-Einfachbindungen wie z. B. in $Co_2(CO)_8$ (252.4 pm) [36a] und ist deutlich größer als bei Co=Co-Doppelbindungen wie z. B. in $[(C_5Me_5Co)_2(\mu\text{-}CO)_2]$ (233.8 pm) [36b]. Die Co-S-, S-C- und C-C-Abstände der Ethanbrücke liegen zwischen 216.8 und 218.6, 182.7 und 184.0 pm bzw. 148–151 pm und zeigen keine Cp^R-Abhängigkeit. Während der durchschnittliche Cp^R-Co-Abstand von **2b**, **c** mit 206.2 bzw. 205.6 pm sich kaum unterscheidet, ist der von **2d** mit 209.3 pm wegen der sehr sperrigen Phenyl-Substituenten deutlich größer. Die Coseitigen Winkel S-Co-S bzw. S-Co-Co von **2b**–**d** bleiben mit 81.8–83.5° bzw. 53.1–56.6° ebenfalls ziemlich konstant. Dagegen wachsen die Winkel Co-S-Co von 66.93(3)° (**2b**) über 69.5° (**2c**) bis 73.7° (**2d**) an, was auf die fünf sperrigen Me- (**2c**) bzw. Ph-Substituenten (**2c**) zurückgeführt werden kann. Während die Winkel Co-S-C von **2b** und **2c** im Bereich von 100–102° liegen, variieren die von **2d** zwischen 97.4(2)° und 102.9(2)°. Demzufolge ist das Dihydrobenzvalen-analoge Gerüst von **2d** stärker verzerrt als bei **2b**, **c**.

Der dimere Komplex **3b** liegt im Kristallgitter in einer stufenartig angelegten, symmetrischen Form mit einem Inversionszentrum im planaren, leicht verzerrten Rhombus Co-S1-Coa-S1a vor. Seine Geometrie entspricht der des analogen 1,2-Phenylendithiolato-Komplexes $[C_5H_5Co(S_2C_6H_4)]_2$ [37]. Entsprechende Bindungsparameter werden auch in der ähnlich stufenartig aufgebauten Verbindung $[C_5Me_5CoS_2]_2$ [38] gefunden. Die Abstände der beiden unterschiedlich koor-

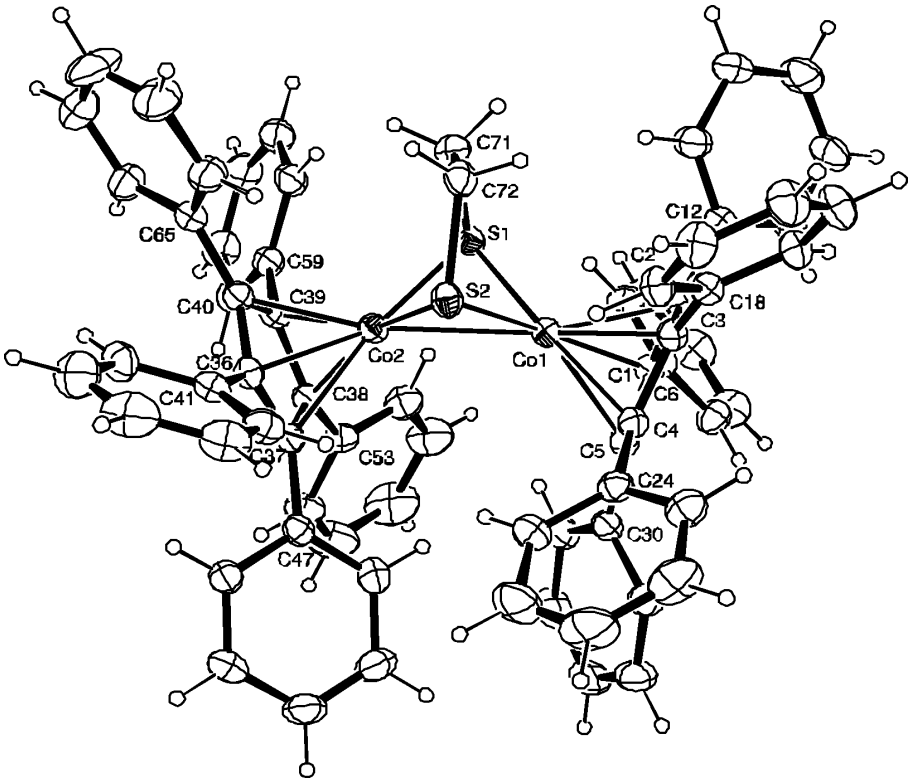


Abb. 3. Molekülstruktur von **2d** (ORTEP, Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

dinierenden S-Atome (η^1-S bzw. μ_2-S) von **3b** zu den C-Atomen sind praktisch gleich lang (C1-S1 182.5(3) und C2-S2 182.0(3) pm), die zu den Co-Zentren differieren dagegen beträchtlich (Co1-μ_2-S1 222.7(1) und Co1-S2 225.6(1) pm). Dass in **3b** *keine* direkte Bindung zwischen den Co-Zentren besteht, lässt sich aus dem relativ großen Abstand Co···Coa von 331.0 pm und dem kleineren Winkel am Co-Atom, S1-Co-S1a (84.7(1)°), im Vergleich zu dem am μ_2-S1-Atom, Co-S1-Coa (95.3(1)°), ableiten. Das fünfgliedrige Chelatsystem liegt in der *twist*-Konformation vor, wobei die beiden C-Atome der C_2H_4-Brücke aus der Ebene Co-S1-S2 herausragen.

Das kationische Gerüst von **7c** besteht formal aus zwei Oktaedern mit gemeinsamer Fläche, die aus zwei μ_2-S- und einem μ_2-Br-Liganden besteht. Im Gegensatz zur vergleichbaren Neutralverbindung **2c** liegt in **7c** keine Co–Co-Bindung vor (Co1···Co2 293.5(2) pm). Dieser Abstand ist allerdings deutlich kürzer als in **3b**, was auf die Flächenverknüpfung zurückgeführt wird. Die μ_2-S- bzw. μ_2-Br-Liganden verbrücken relativ symmetrisch die Co-Zentren (Co1-S1 225.3(3) und Co2-S1 225.6(3) pm; Co1-S2 223.6(3) und Co2-S2

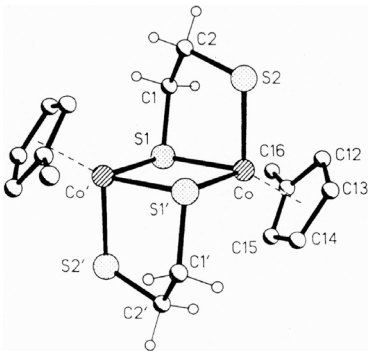


Abb. 4. Molekülstruktur von **3b** (willkürliche für Atomgruppen einheitliche Radien, ohne H-Atome von C_5H_4Me).

222.8(3) pm bzw. Co1-Br1 241.9(2) und Co2-Br1 242.2(2) pm). Sämtliche Co-S-Abstände in **7c** sind etwas größer als die in **2c**; auch die Winkel an den μ_2-S-Brücken sind im Vergleich zu denen von **2c** (Co-S-Co $\approx$ 69°) beträchtlich aufgeweitet (Co1-S-Co2 $\approx$ 82°). Diese Winkelaufweitung von **7c** im Vergleich zu **2c** hängt mit dem wesentlich größeren Abstand der beiden Co-Zentren (in **7c**) zusammen. Die Dithiolato-Brücke von **7c** weist im Verhältnis zur Neutralverbindung **2c** keine strukturellen Veränderungen auf;

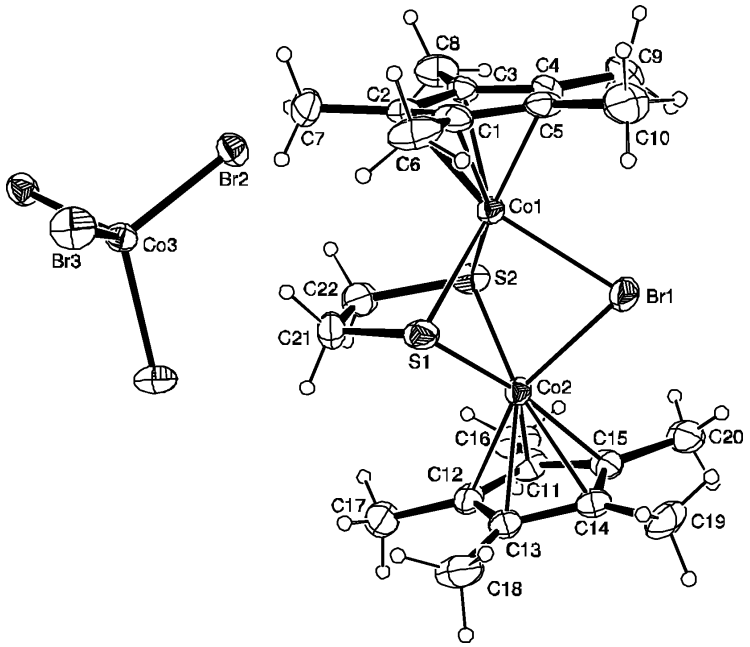


Abb. 5. Molekülstruktur von **7c** (ORTEP, Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

sämtliche S-C und C-C-Abstände sowie C-C-S-Winkel sind vergleichbar. Auffallenderweise bilden die Atome der Dithiolato-Brücke mit dem verbrückenden Bromo-Liganden ein nahezu ebenes Pentagon; der Interplanar-Winkel zwischen der S1-Br1-S2-Ebene und der Ethandithiolato-Ebene beträgt weniger als 1°.

Während die Verbindungen **2a** – **d** in Dihydrobenzvalen, C_6H_8 (vgl. Schema 2), ein isolobales organisches Analogon besitzen, kennt man zum Bromonium-Kation von **7c** kein „bromiertes" organisches Analogon. Unseres Wissens ist auch das zu **7c** isolobale „reine" Kohlenstoff-Gerüst C_7H_{10} nicht bekannt ($Br^+ \triangleq CH_2$). Dagegen findet sich in der metallorganischen Chemie ein zu **7c** isolobaler Vertreter: Der von Wachter *et al.* dargestellte Neutral-Komplex $[(C_5Me_5Co)_2Se_5]$ [39] ($Se \triangleq CH_2 \triangleq Br^+$) besitzt ebenfalls ein ebenes Pentagon von fünf μ_2-Se-Atomen, so dass man von einem *pseudo* Tripeldecker sprechen könnte.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden routinemäßig unter Schutzgas (Argon) in vakuumgetrockneten Schlenkgefäßen durchgeführt. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und mit Ar gesättigt. Das Thiiran C_2H_4S wurde bei Fluka käuflich erworben, stets frisch destilliert und Ar-gesättigt. Die Cobalt-Komplexe **1a** – **d** und **6c** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [40 – 44]; die dabei benötigten Cyclopentadien(yl)-Derivate wurden käuflich erworben ($C_{10}H_{12}$, C_5H_5Me, C_4H_4CO) oder selbst hergestellt (C_5Ph_5Br) [45].

Zur Bestrahlung der Reaktionslösungen wurde der Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 (Heraeus, Hanau) eingesetzt. Das zur Säulenchromatographie verwendete Silicagel (Merck, Korngröße 0.0040 – 0.063 mm) wurde bei 400 °C ausgeheizt und unter Ar aufbewahrt. Bei den säulenchromatographischen Trennungen wurde ein Ar-Überdruck von $2.5 \cdot 10^{-4}$ Pa angelegt.

Die IR-Spektren wurden mit dem Nicolet 520 FT-IR, die NMR-Lösungsspektren (^1H und ^{13}C, in $CDCl_3$) mit einem Jeol EX-400 bei R. T. und die MS-Spektren mit den Geräten Finnigan MAT TSQ 70 (EI, 473 K) bzw. Finnigan MAT 711 A (FD, 333 K) aufgenommen.

Die elementaranalytischen Messungen (C, H, Br, S) erfolgten an den Geräten Heraeus Elementar EL oder Carlo Erba, Modell 1106. Für die Röntgenstrukturanalysen wurden die Geräte Siemens P4 (**2b**), Enraf-Nonius CAD4 (**2c**, **2d**, **7c**) und Enraf-Nonius CAD4-T (**3b**) verwendet.

Darstellung der Komplexe **2a** – **d**

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von $CpCo(CO)_2$ (Cp = C_5H_5 (**1a**), C_5H_4Me (**1b**), C_5Me_5 (**1c**), C_5Ph_5 (**1d**)) und Thiiran (in 10-fach molarer Menge) in 650 mL THF wird in einer Photolyse-Apparatur bei 228 K 20 oder 50 h bestrahlt. Dann wird das Solvens i. Vak. abgezogen, wobei als Rohprodukt ein schwarzer, teils öliger Feststoffbrei zurückbleibt. Dieser wird mit 100 mL THF oder CH_2Cl_2 aufgenommen, 1 h gerührt und mit 5 g Kieselgel versetzt. Nach Abziehen des Solvens wird das feste Absor-

bat bei 313 K i. Vak. zur Abtrennung flüchtiger Bestandteile getrocknet, anschließend auf eine Chromatographiesäule (170 × 70 mm, CH_2Cl_2/*n*-Hexan (1 : 1) aufgetragen und mit CH_2Cl_2/*n*-Hexan (1 : 1 oder 1 : 5) eluiert. In der 1. Fraktion lässt sich gelbes Edukt (**1a – d)** abtrennen. Dicht darauf folgen gemeinsam eine grüne, braune oder blauviolette Bande, die als 2. Fraktion aufgefangen werden. Es wird bis zur Trockene eingeengt, in möglichst wenig *n*-Hexan in der Hitze oder in Aceton bei R. T. gelöst und abfiltriert. Zur Kristallisation wird das Filtrat langsam auf 243 K abgekühlt, wobei über Nacht grüne oder braune Nadeln (**2a – d**) entstehen, die filtriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden.

*[μ_2-1,2-Ethandithiolato-S,S-bis(η^5-cyclopentadienyl-kobalt(II))], [(η^5-$C_5H_5Co)_2(\mu_2$-$S_2C_2H_4)$] (**2a**)*

Ansatz: 2.784 g (15.42 mmol) **1a**, 9.18 mL (154.2 mmol) C_2H_4S, Photolysezeit 50 h. Grüne Nadeln (**2a**), Schmp. 163 °C, Ausbeute 265 mg (10 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.30$ (s, 4 H, C_2H_4), 4.87 (s, 10 H, C_5H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.74$ (s, C_2H_4), 77.21 (s, C_5H_5). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 (31) [M^+], 312 (42) [M-$C_2H_4^+$], 216 (15) [M-$C_5H_5Co^+$]. – $C_{12}H_{14}Co_2S_2$ (340.2): ber. C 42.16, H 4.15, S 19.01; gef. C 42.14, H 4.13, S 18.85.

*[μ_2-1,2-Ethandithiolato-S,S-bis(η^5-methylcyclopentadienyl-kobalt(II))], [(η^5-$C_5H_4MeCo)_2(\mu_2$-$S_2C_2H_4)$] (**2b**)*

Ansatz: 1.555 mg (8.01 mmol) **1b**, 4.77 mL (80.1 mmol) Thiiran, Photolysezeit 20 h. Dunkelgrüne Nadeln (**2b**), Schmp. 62 °C, Ausbeute 99.6 mg (7 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.34$ (s, 4 H, C_2H_4), 1.94 (s, 6 H, CH_3), 4.64 (s, 4 H, C_5H_4). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 14.42$ (s, CH_3), 35.20 (s, C_2H_4), 76.56 (s, C_5H_4), 77.27 (s, C_5H_4), 92.95 (s, C_5H_4). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 368 (36) [M^+], 340 (47) [M^+-C_2H_4]. – $C_{14}H_{18}Co_2S_8$ (368.3): ber. C 45.66, H 4.93, S 17.41; gef. C 45.48, H 4.89, S 17.17.

*[μ_2-1,2-Ethandithiolato-S,S-bis(η^5-pentamethylcyclopentadienyl-kobalt(II))], [(η^5-$C_5Me_5Co)_2(\mu_2$-$S_2C_2H_4)$] (**2c**)*

Ansatz: 904 mg (3.61 mmol) **1c**, 2.15 mL (36.1 mmol) Thiiran, Photolysezeit 20 h. Dunkelgrüne, quaderförmige Kristalle (**2c**), Schmp. 127 °C, Ausbeute 42 mg (5 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.43$ (s, 4 H, C_2H_4), 1.82 (s, 30 H, C_5Me_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 11.10$ (s, C_5Me_5), 32.09 (s, C_2H_4), 86.20 (s, C_5Me_5). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 480 (33) [M^+], 452 (45) [M^+-C_2H_4]. – $C_{22}H_{34}Co_2S_2$ (480.5): ber. C 54.99, H 7.13, S 13.35; gef. C 55.19, H 7.21, S 12.84.

*[μ_2-1,2-Ethandithiolato-S,S-bis(η^5-pentaphenylcyclopentadienyl-kobalt(II))], [(η^5-$C_5Ph_5Co)_2(\mu_2$-$S_2C_2H_4)$] (**2d**)*

Ansatz: 1.175 g (2.1 mmol) **1d**, 1.25 mL (21 mmol) Thiiran, Photolysezeit 20 h. Dunkelgrüne, glänzende Kristalle (**2d**), Schmp. (unter Zers.) 225 °C, Ausbeute 185 mg (16 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.92$ (s, 4 H, C_2H_4), 6.80 – 7.07 (m, 50 H, C_6H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR: (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 34.12$ (s, C_2H_4), 94.70 (s, C_5Ph_5), 126.32, 127.07, 132.48, 133.96 (m, C_6H_5). – MS (FD, 8 kV, 50 °C): m/z (%) = 1101 (3) [M^+], 1072 (100) [M^+-C_2H_4]. – $C_{72}H_{54}Co_2S_2$ (1101.2): ber. C 78.53, H 4.94, S 5.82; gef. C 78.71, H 5.01, S 5.69.

*Bis[μ_2-1,2-ethandithiolato-S,S-(η^5-methylcyclopentadienyl-kobalt(II))], [(η^5-$C_5H_4Me)Co(\mu_2$-$S_2C_2H_4)]_2$ (**3b**)*

Eine Lösung von 2.26 g (11.64 mmol) (η^5-$C_5H_4Me)Co(CO)_2$ (**1b**) und 6.93 mL (116.4 mmol) Thiiran in 700 mL THF wird 20 h in einer Photolyse-Apparatur bei 228 K bestrahlt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, wobei ein schwarzes Rohproduktgemisch zurückbleibt, das auch **2b** enthält und in 100 mL THF gelöst wird. Durch Zugabe von 5 g Kieselgel entsteht ein festes Adsorbat, das nach Entfernen des Solvens auf eine Chromatographiesäule (Kieselgel, 150 × 70 mm, CH_2Cl_2/*n*-Hexan (1 : 1)) aufgebracht und eluiert wird. Die ersten 3 Banden (gelb, grün, violett) werden gemeinsam aufgefangen. Nach Entfernen der Solventien verbleibt ein bräunlich-violettes Öl, das in wenig *n*-Hexan gelöst wird. Über Nacht bei 30 °C scheidet sich ein braunes Öl ab. Die überstehende Lösung wird vorsichtig abpipettiert und i. Vak. etwas eingeengt, wobei sich weiteres braunes Öl abscheidet. Dieser Vorgang wird nach Stehenlassen über Nacht bei −60 °C wiederholt. Die dabei erhaltene Lösung wird zur Trockene eingeengt, wobei jetzt ein leicht violettes Öl zurückbleibt. In diesem bilden sich nach 2 Wochen fast schwarze, metallisch glänzende Kristalle (**3b**). Durch vorsichtiges Waschen mit Aceton lässt sich das Öl entfernen. Schmp. (unter Zers.) 141 °C, Ausbeute 81 mg (3 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.66$ (s, 6 H, CH_3, (I)), 1.73 (s, 6 H, CH_3(II)), 1.1 – 2.9 (m , 8 H, C_2H_4), 4.2 – 5.0 (m, 8 H, C_5H_4). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 12.46$ (s, CH_3), 33.74, 42.05 (s, C_2H_4, (I)), 82.87, 84.29, 84.49, 85.09, 100.70 (m, C_5H_4, (I)); 34.58, 35.63 (s, C_2H_4, (II)), 85.23, 895.39, 85.50, 86.03, 101.13 (m, C_5H_4, (II)). – MS (FD, 8 kV, 50 °C): $m/z = 460$ [M^+], 230 [$M/2^+$]; MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 368 (55) [M^+-$S_2C_2H_4$], 340 (89) [M^+-$S_2(C_2H_4)_2$], 230 (10) [$M/2^+$], 228 (42) [$M/2^+$-2H]. – $C_{16}H_{22}Co_2S_4$ (460.5): ber. C 41.73, H 4.82, S 27.85; gef. C 41.64, H 4.79, S 27.17.

*[μ_2-1,2-Disulfido-μ_2-sulfido-bis(η^5-pentaphenylcyclopentadienyl-kobalt(III))], [(η^5-$C_5Ph_5Co)_2(\mu_2$-$S_2)\mu_2$-S] (**4d**)*

Bei der Synthese von **2d** wird mit **4d** ein weiteres Produkt isoliert, wenn nach der braunen 3. Fraktion (mit **2d**) noch

eine 4. olivfarbene Zone eluiert wird. Nach deren Einengen zur Trockene wird ein olivfarbenes Öl erhalten, das in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst, mit Kieselgel versetzt und wieder bis zur Trockene eingeengt wird. Nach dem Trocknen i. Vak. wird dieses Adsorbat auf eine Chromatographiesäule (Kieselgel, 100 × 25 mm, CH_2Cl_2/*n*-Hexan (1 : 5)) aufgetragen und eluiert. Nebenprodukte und Reste von **2d** lassen sich als braune Bande abtrennen; die olivfarbene Fraktion wird aufgefangen und zur Trockene eingeengt. Das noch ölige Produkt wird in wenig CH_2Cl_2 gelöst. Über diese Lösung wird vorsichtig ein Ar-Strom geleitet. Nach 2 d erhält man schwarze Kristalle (**4d**), Schmp. (unter Zers.) 147 °C, Ausbeute 71 mg (6 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.89-7.16$ (m, C_6H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 127.21$, 130.12, 132.80 (C_6H_5), 89.23 (C_5Ph_5). – MS (FD, 8 kV, 50 °C): $m/z(\%) = 1105$ (100) [M^+], 1072 (28) [M^+-S]. – $C_{70}H_{50}Co_2S_3$ (1105.4): ber. C 75.99, H 4.52, S 11.49; gef. C 75.01, H 4.34, S 10.89.

*[(μ_2-Schwefeldioxid)(μ_2-1,2-ethandithiolato-S,S)bis-(η^5-cyclopentadienyl-kobalt(III))], [(η^5-$C_5H_5Co)_2$-(μ_2-$S_2C_2H_4$)(μ_2-SO_2)] (**5a**)*

Durch eine Lösung von 300 mg (0.88 mmol) (η^5-$C_5H_5Co)_2$(μ_2-$S_2C_2H_4$) (**2a**) in 10 mL Benzol wird bei 25 °C 10 min. lang unter Lichtausschluss trockenes SO_2 geleitet. Die Farbe der Lösung wechselt von intensiv grün nach olivbraun, wobei sich bereits ein schwarzer Niederschlag bildet; durch Überschichten mit 10 mL *n*-Hexan wird die Fällung nach 1 d vervollständigt. Nach dem Abfiltrieren wird das Rohprodukt mit *n*-Hexan zweimal gewaschen und in CH_2Cl_2 gelöst. Diese nun olivbraune Lösung wird zur Trockene eingeengt, wobei ein schwarzes Pulver (**5a**) entsteht. Schmp. (unter Zers.) 185 °C, Ausbeute 201 mg (56 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1027$, 1161 (S=O) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.01$ (s, 4 H, C_2H_4), 4.67 (s, 10 H, C_5H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 43.61$ (s, C_2H_4), 84.20 (s, C_5H_5). – MS (FD, 8 kV, 50 °C): $m/z = 404$ [M^+]. – MS (EI, 70 eV): $m/z = 404$ [M^+], 340 [M^+-SO_2]. – $C_{12}H_{14}Co_2O_2S_3$ (404.3): ber. C 35.65, H 3.49, S 23.79; gef. C 35.85, H 3.54, S 23.12.

*Bis[μ_2-bromo-μ_2-1,2-ethandithiolato-S,S-di(η^5-pentamethylcyclopentadienyl-kobalt(III))]-tetrabromokobaltat(II), [(η^5-$C_5Me_5Co)_2$(μ_2-Br)(μ_2-$S_2C_2H_4$)]$_2CoBr_4$ (**7c**)*

Zur grünen Lösung von 696 mg (0.87 mmol) **6c** in 40 mL CH_2Cl_2 pipettiert man 0.1 mL (1.3 mmol) 1,2 Ethandithiol, wobei sofort ein Farbumschlag noch violett erfolgt. Nach einstündigem Rühren bei R. T. wird die Lösung zur Hälfte eingeengt und mit 50 mL Hexan versetzt, wobei ein schwarzvioletter Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schwarzviolettes Pulver (**7c**), Schmp. 77 °C, Ausbeute 528 mg (81 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.54$ (s, 30 H, C_5Me_5), 1.22 (s, 4 H, C_2H_4). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR: (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 22.7$ (s, C_5Me_5), 31.7 (s, C_2H_4), 93.1 (s, C_5Me_5). – MS (FAB, in NBA): m/z (%) = 561 (24) [M^+], 287 (31) [M^+-C_5Me_5CoBr], 194 (100) [$C_5Me_5Co^+$]. – $C_{44}H_{68}Br_6Co_5S_4 \times 2$ $CDCl_3$ (1499.35 × 2 $CDCl_3$): ber. C 31.79, H 4.06, Br 27.58, Cl 12.24, S 7.38; gef. C 31.84, H 4.26, Br 28.43, Cl 11.67, S 7.91.

[1] A. V. Fokin, M. A. Allakhverdiev, A. F. Kolomiets, Russ. Chem. Rev. **59**, 405 (1990).
[2] E. N. Karaulova, Russ. Chem. Rev. **56**, 546 (1987); W. Adam, R. M. Bargon, Chem. Rev. **104**, 251 (2004).
[3] A. V. Fokin, A. Kolomiets, Russ. Chem. Rev. **45**, 25 (1976).
[4] H. Meier in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. **E11**, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1978).
[5] S. Boileau, P. Sigwalt, Makromolekulare Chemie **171**, 11 (1973); V. Boucard, P. Dumas, P. Sigwalt, Makromol. Chem. Phys. **196**, 4069 (1995); zahlreiche Patente unter *Thiirane application* im SciFinder.
[6] W. Danzer, W. P. Fehlhammer, A. T. Lin, G. Thiel, W. Beck, Chem. Ber. **115**, 1682 (1982).
[7] L. E. Bogan, D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, J. Organomet. Chem. **172**, C59 (1979).
[8] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, Angew. Chem. **97**, 234 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24**, 228 (1985); G. Beuter, S. Drobnik, I.-P. Lorenz, A. Lubik, Chem. Ber. **125**, 2363 (1992); I.-P. Lorenz, K. Thurow, J. Organomet. Chem. **496**, 191 (1995).
[9] I.-P. Lorenz, J. Kull, Angew. Chem. **98**, 276 (1986); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **25**, 261 (1986).
[10] J. Amareska, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, J. Am. Chem. Soc. **110**, 2332 (1988).
[11] P. Dumas, J. P. Girault, P. Guerin, Polym. Bull. **2**, 257 (1980).
[12] M. Rakowski Du Bois, R. C. Haltiwanger, D. J. Miller, G. Glatzmaier, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5245 (1979); O. J. Rajan, M. McKenna, J. Noordik, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski Du Bois, Organometallics **3**, 831 (1984).
[13] J. Messelhäuser, I.-P. Lorenz, K. Haug, W. Hiller, Z. Naturforsch. **40b**, 1064 (1985); A. Neher, O. Heyke, I.-P. Lorenz, Z. Anorg. Allg. Chem. **578**, 185 (1989); O. Heyke, W. Hiller, I.-P. Lorenz, Chem. Ber. **124**, 2217 (1991); O. Heyke, G. Beuter, I.-P. Lorenz, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2405 (1992).
[14] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, M. Conrad,

J. Organomet. Chem. **316**, 121 (1986); J. Messelhäuser, K. U. Gutensohn, I.-P. Lorenz, W. Hiller, J. Organomet. Chem. **321**, 377 (1987).

[15] A. M. Masdeu, A. Ruiz, S. Castillon, C. Claver, P. B. Hitchcock, P. A. Chaloner, C. Bo, J. M. Poblet, P. Sarasa, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2689 (1993).

[16] D. Seyferth, R. S. Henderson, J. Organomet. Chem. **182**, C39 (1979); D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-C. Song, Organometallics **1**, 125 (1982); M. Cowie, R. L. DeKock, T. R. Wagenmaker, R. S. Henderson, M. G. Gallagher, Organometallics **8**, 119 (1989).

[17] A. Kramer, I.-P. Lorenz, J. Organomet. Chem. **388**, 187 (1990); A. Kramer, R. Lingnau, I.-P. Lorenz, H. A. Mayer, Chem. Ber. **123**, 1821 (1990).

[18] M. Rakowski Du Bois, Chem. Rev. **89**, 1 (1989) und zit. Lit.

[19] M. Rakowski Du Bois, M. C. Van Derveer, D. L. Du Bois, R. C. Haltiwanger, W. K. Miller, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7456 (1980).

[20] U. T. Mueller-Westerhoff, Compr. Coord. Chem. **2**, 595 (1987).

[21] R. F. Heck, Inorg. Chem. **7**, 1513 (1968).

[22] R. Eisenberg, Prog. Inorg. Chem. **12**, 295 (1970).

[23] R. P. Burns, C. A. McAuliffe, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **22**, 303 (1979).

[24] D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, J. Am. Chem. Soc. **113**, 3819 (1991).

[25] R. P. Micciche, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, Organometallics **4**, 1619 (1985).

[26] J.-H. Won, D.-H. Kim, B.-Y. Kim, S.-J. Kim, C. Lee, S. Cho, J. Ko, S. O. Kang, Organometallics **21**, 1443 (2002).

[27] S. O. Kang, L. G. Sneddon, Inorg. Chem. **27**, 3769 (1988).

[28] B. K. Teo, V. Bakirtzis, P. A. Snyder-Robinson, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6330 (1983).

[29] S. Drobnik, Dissertation, Universität Tübingen (1995).

[30] W. S. Lee, H.-H. Brintzinger, J. Organomet. Chem. **127**, 87 (1977).

[31] O. Heyke, I.-P. Lorenz, Phosphorus, Sulfur and Silicon **71**, 139 (1992).

[32] W. A. Schenk, Angew. Chem. **99**, 101 (1987); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **26**, 98 (1987).

[33] L. Chen, D. Kountz, D. W. Meek, Organometallics **4**, 598 (1985).

[34] C. Stoll, I.-P. Lorenz, K. Polborn, E. F. Paulus, Z. Naturforsch. **54b**, 583 (1999).

[35] Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse von **2b – d** und **7c** sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können kostenlos angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44(0)1223-336-0933; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Die Daten von **3b** sind nicht hinterlegt worden, weil sie nicht mehr elektronisch verfügbar sind.

[36] a) G. G. Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, Acta Crystallogr. **17**, 732 (1964); b) A. P. Pinhas, R. Hoffmann, Inorg. Chem. **18**, 654 (1979).

[37] E. J. Miller, T. B. Brill, A. L. Rheingold, W. C. Fultz, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7580 (1983).

[38] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, Angew. Chem. **97**, 1056 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24**, 1060 (1985).

[39] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, O. Serhadli, M. L. Ziegler, J. Organomet. Chem. **347**, 237 (1988).

[40] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, S. 1866 (1984).

[41] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, S. 1876 (1984).

[42] W. P. Weiner, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3922 (1983).

[43] S. A. Frith, J. L. Spencer, W. E. Geiger, J. Edwin, Inorg. Synth. **28**, 273 (1990).

[44] N. G. Connelly, S. J. Raven, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1612 (1986).

[45] C. Jannick, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J. J. Zuckerman, Chem. Ber. **121**, 1745 (1988).