

## Original Communications

- $\text{Na}_2\text{TiOS}_2$  – An Oxothiotitanate(IV) with Infinite Tetrahedral Chains (In German)  
K. O. KLEPP 545
- Clusterdithiophosphinates with Cubane-Type  $\text{Mo}_2\text{M}_2\text{S}_4$ -Core ( $\text{M} = \text{Co, W}$ ) (In German)  
H. DILLER, H. KECK, A. KRUSE, W. KUCHEN, D. MOOTZ, and R. WISKEMANN 548
- X-Ray Structural Analysis and Vibrational Spectra of Sodium Cysteine-S-sulfonate,  
 $^+\text{H}_3\text{NCH}(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$   
R. STEUDEL, A. ALBERTSEN, M. KUSTOS, and J. PICKARDT 555
- Reactions of Pyridine-Bases with Na/K-Alloy and Diorganylaminodifluoroboranes (In German)  
W. MARINGGELE, A. MELLER, S. DIELKUS, and R. HERBST-IRMER 561
- Adducts Arene/Hydrogen Chloride at Low Temperatures: Contributions to Formation and Crystal Structure (In German)  
A. DEEG and D. MOOTZ 571
- Oligophosphine Ligands, XXXVIII. Preparation, Isomerism, and Reactivity of Arylhydridoruthenium(II) Complexes  
[ $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ ]( $\text{Me}_3\text{P}$ ) $\text{RuH(Ar)}$  (In German)  
C. BECKER, L. DAHLENBURG, and S. KERSTAN 577
- Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, XI. Synthesis of Some Cymantrene Mono- and Bis-Thioethers with One Additional Functional Group on the Cyclopentadienyl Ring. Molecular Structure of  $[\text{C}_5\text{Cl}_2(\text{SMe})_2(\text{PPh}_2)]\text{Mn}(\text{CO})_3$  (In German)  
K. SÜNKEL, A. BLUM, and B. WAGNER 583
- Syntheses and Structures of Three Mononuclear Coordination Compounds Containing Six- and Seven-Coordinated Manganese(II) Ions  
M. ANDRUH, K. HÜBNER, M. NOLTEMEYER, and H. W. ROESKY 591

- Preparation,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and Vibrational Spectra of the *clos*-Hexaborates  $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]^{2-}$  and *cis*- $[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})]^{2-}$ , and the Crystal Structure of  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$  (In German)  
W. PREETZ, A. FRANKEN, and M. RATH 598
- Titanium(IV) Fulvalene Complexes. Preparation and Structure of  $[\text{CpTiPh}_2]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  (In German)  
U. THEWALT and T. WÖHRLE 603
- Bis(*di-tert*-butylphosphino)ethane-nickel(0) Complexes (In German)  
K.-R. PÖRSCHKE, CH. PLUTA, B. PROFT, F. LUTZ, and C. KRÜGER 608
- Metal Complexes of Functionalized Sulfur Containing Ligands, V. Ruthenium(II)-Alkyl- and -Arylthiosulfonato Complexes. X-Ray Structure Determination of  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{CO})[\text{S}-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]$  (In German)  
W. WEIGAND, G. BOSL, CH. ROBL, and J. KRONER 627
- Characterization and Properties of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{MoCl}_3$  (In German)  
O. WALTER, G. HUTTNER, and L. ZSOLNAI 636
- Five-Coordinate Co(III) Complexes [Tripod-Cobalt-(*ortho*-(X)(Y) $\text{C}_6\text{H}_4$ )] $^+$  Containing *ortho*-Phenylene-Bridged Chelate Ligands  
[(XH)(YH) $\text{C}_6\text{H}_4$ ] (XH, YH = NH<sub>2</sub>, OH, SH) (In German)  
S. VOGEL, G. HUTTNER, and L. ZSOLNAI 641
- N*-Methylimidazole Mediated Chemistry of Transition Metal Phenylthiolates. The Isolation of the Perthiolate Salts  $[\text{M}(\text{N-MeIm})_6](\text{S}_2\text{Ph})_2$   
U. KRAUTSCHEID, S. DEV, H. KRAUTSCHEID, P. P. PAUL, S. R. WILSON, and T. B. RAUCHFUSS 653
- Preparation and Single Crystal X-Ray Diffraction Study of Some Fluorophosphites and Phosphite Esters (In German)  
T. G. MEYER, A. FISCHER, P. G. JONES, and R. SCHMUTZLER 659

Continued overleaf

## Juglorubin (In German)

H. LESSMANN, J. KRUPA, H. LACKNER, K. SCHMIDT-BÄSE, and G. M. SHELDICK 672

**Notes**

## Single-Crystal Structure Refinement of LiZnAs

W. HÖNLE 683

The Crystal Structure of  $\beta$ -CsReO<sub>4</sub>, the Room-Temperature Modification of Cesium Perrhenate

P. RÖGNER and K.-J. RANGE 685

The Crystal Structure of Cesium Fluorotrioxosulfate(VI), CsSO<sub>3</sub>F

P. RÖGNER and K.-J. RANGE 688

## Preparation and Structure of Tris(acetylacetonato)silicon Dichloroargentate

D. HÖGERLE, U. LINK, and U. THEWALT 691

On the Preparation and Spectroscopic Characterization of CH<sub>3</sub>S(Br)F<sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> (In German)

R. MINKWITZ and B. BÄCK 694

# Koordinationschemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine, XI [1]

## Darstellung einiger Cymantrenyl-mono- und bis-thioether mit einer weiteren funktionellen Gruppe am Cyclopentadienylring.

### Molekülstruktur von $[C_5Cl_2(SMe)_2(PPh_2)]Mn(CO)_3$

Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, XI [1]

Synthesis of Some Cymantrene Mono- and Bis-Thioethers with One

Additional Functional Group on the Cyclopentadienyl Ring.

Molecular Structure of  $[C_5Cl_2(SMe)_2(PPh_2)]Mn(CO)_3$

Karlheinz Sünkel\*, Adrian Blum und Barbara Wagner

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstraße 1, D-W-8000 München 2

Z. Naturforsch. **48b**, 583–590 (1993); eingegangen am 16. November 1992

Multifunctional Cymantrene Thioethers, Organometallic P–S-Chelate Ligand, Chiral Cyclopentadienyl Complexes, Crystal Structure

The reaction of  $[C_5Cl_4(SMe)]Mn(CO)_3$  (**1a**) with *n*-butyllithium and the electrophiles  $SiMe_3Cl$ ,  $CO_2$ , or  $PPh_2Cl$  regiospecifically yields the chiral 1,3-disubstituted functional cymantrene thioethers  $[C_5Cl_3(SMe)R]Mn(CO)_3$  ( $R = SiMe_3$  (**2**),  $COOLi$  (**3a**),  $PPh_2$  (**4**))). **3a** can be protonated to give the corresponding carboxylic acid (**3b**), which in turn can be transformed to the acid chloride  $[C_5Cl_3(SMe)(COCl)]Mn(CO)_3$  (**3c**). **3c** reacts with  $NaN_3$  to yield after work-up the urea derivative  $OC[NH-C_5Cl_3(SMe)]Mn(CO)_3$  (**3d**). Using the cymantrene bis-thioethers  $[C_5Cl_3(SR)_2]Mn(CO)_3$  ( $R = Me$ , **5a**,  $Ph$ , **5b**) as starting materials, the carboxyl derivatives  $[C_5Cl_3(SMe)_2(COR)]Mn(CO)_3$  ( $R = OLi$ , **6a**,  $OH$ , **6b**,  $Cl$ , **6c**) and the potential organometallic S,P-chelate ligands  $[C_5Cl_2(SR)_2(PPh_2)]Mn(CO)_3$  ( $R = Me$ , **7a**,  $Ph$ , **7b**) can be obtained. The crystal structure determination of **7a** ( $C_{22}H_{16}O_3PS_2Cl_2Mn$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 18.714(6)$  Å,  $b = 9.506(3)$  Å,  $c = 14.475(3)$  Å,  $\beta = 109.18(2)^\circ$ ,  $V = 2432.1(12)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ) shows an orientation of the neighbouring  $PPh_2$ - and  $SMe$  groups, that allows chelation of an additional metal fragment.

## Einleitung

Die Anzahl bekannter ringfunktionalisierter  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Komplexe nimmt mit zunehmendem Substitutionsgrad deutlich ab [2–5]. Dies gilt in besonderem Maße für funktionelle Substituenten mit freien Elektronenpaaren mit Donoreigenschaften für ein Metallion, da bei der üblichen Synthese der Metallocene aus Metallsalz und (funktionalisiertem) Cyclopentadienid [2] bei solchen Systemen bevorzugter Angriff des Metallions an der funktionellen Gruppe und nicht am  $\pi$ -System des Cyclopentadienylrings erfolgt [6, 7]. Der alternative Reaktionsweg, die nachträgliche Funktionalisierung bereits  $\pi$ -koordinierter Cyclopentadienyl-Liganden war bis vor wenigen Jahren auf solche Systeme beschränkt, die die drastischen Reaktionsbedingungen einer Friedel-Crafts-Acylier-

ung oder einer aromatischen Sulfonierung „überleben“ konnten [8, 9]. Diese Verfahren hatten dazu den Nachteil einer gewissen Unspezifität und deutlicher Ausbeuteverringerungen bei Mehrfachfunktionalisierungen. Die Verwendung von Butyllithium als Base erlaubte zwar eine Vielzahl stereospezifischer Synthesen ausgehend von Dimethylaminomethylferrocen [10] und nahe verwandten Systemen [11] zu di- und trifunktionellen Cyclopentadienyl-Komplexen, schien aber bei Abwesenheit einer Stickstoff-Donorfunktion entweder ganz zu versagen oder zu nicht trennbaren Produktgemischen zu führen [12]. Wir entdeckten vor wenigen Jahren, daß der Halogen-Metall-Austausch an Perhalogencyclopentadienyl-Komplexen unter schonenden Bedingungen die Einführung einer Vielzahl funktioneller Gruppen ermöglicht [13], und daß insbesondere bis zu fünf Methylthioreste stufenweise und jeweils regioselektiv an den Cyclopentadienylring gebunden werden können [14, 15]. Wir haben jetzt untersucht, ob der von uns beobachtete spezifisch in 3-Stellung dirigierende Effekt

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. Karlheinz Sünkel.

einer SR Gruppe in den Cymantrenylthioethern  $[C_5Cl_4(SMe)]Mn(CO)_3$  und  $[C_5Cl_3(SR)_2]Mn(CO)_3$  auch die regiospezifische Einführung anderer funktioneller Gruppen ermöglicht. Das Augenmerk war hier insbesondere auf Carboxyl- und Phosphan-Funktionalitäten gerichtet, da diese direkt oder nach Umformung zur Synthese unsymmetrischer und damit chiraler Cyclopentadienylkomplexe mit zwei oder drei Donorfunktionen am Ring führen würden.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln, die nach den üblichen Verfahren absolutiert waren, durchgeführt. Für chromatographische Trennungen verwendete Kieselgel 60 (Merck) wurde vor Gebrauch 24 h bei 120 °C getrocknet, dann unter Vakuum abgekühlt und mit Stickstoff begast. Die verwendete „BuLi-Lösung“ war 1,6 m „Butyllithium in Hexan“ (Aldrich). Die Ausgangskomplexe  $[C_5Cl_4(SMe)]Mn(CO)_3$  [13 a],  $[C_5Cl_4(PPh_3)]Mn(CO)_3$  [13 b] sowie  $[C_5Cl_3(SR)_2]Mn(CO)_3$  [14, 16] wurden, wie von uns früher beschrieben, dargestellt. Die

verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Analytische und spektroskopische Daten sind in Tab. I, die experimentellen Daten zur Kristallstrukturbestimmung in Tab. II zusammengefaßt.

*Tricarbonyl[trichlor(methylthio)(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]mangan,  $[C_5Cl_3(SMe)(SiMe_3)]Mn(CO)_3$  (2)*

Eine Lösung von 0,40 g **1a** (1,03 mmol) in 5 ml  $Et_2O$  wird bei –50 °C mit 0,64 ml BuLi-Lösung (1,03 mmol) versetzt und 15 min gerührt. Nach Zugabe von 0,13 ml  $SiMe_3Cl$  (1,03 mmol) wird unter Rühren langsam auf R.T. erwärmt. Das Lösungsmittel wird dann i. Vak. entfernt und durch 10 ml Hexan ersetzt. Nach 30 min Rühren wird filtriert und das Filtrat i. Vak. auf etwa 2 ml eingengt. Beim Abkühlen auf –20 °C kristallisiert **2** aus. Ausb. 0,34 g (78%).

*Tricarbonyl[carboxytrichlor(methylthio)cyclopentadienyl]mangan,  $[C_5Cl_3(SMe)COOH]Mn(CO)_3$  (3b)*

Eine Lösung von 0,80 g **1a** (2,05 mmol) in 10 ml  $Et_2O$  wird bei –40 °C zunächst mit 1,29 ml BuLi-

Tab. I. Analytische und ausgewählte spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen.

| Verb.                 | IR (cm <sup>–1</sup> , in Nujol)<br>ν(MC–O) | sonst.  | <sup>1</sup> H-NMR*<br>δ(SCH <sub>3</sub> ) | <sup>13</sup> C-NMR*<br>δ(C <sub>5</sub> R <sub>5</sub> )             | δ(SCH <sub>3</sub> ) | Analyse (ber./gef.) |              |                         |
|-----------------------|---|---|---|---|----------------------|---------------------|--------------|-------------------------|
|                       |   |   |   |   |                      | C                   | H            | S                       |
| <b>2</b>              | 2031 vs, 1969 vs,<br>1944 vs                |   | 1,82 (B)                                    | 113,0; 106,4; 105,1;<br>92,9; 79,3                                    | 20,1                 | 33,78<br>34,01      | 2,84<br>2,97 | 7,5;<br>7,9             |
| <b>3b</b>             | 2047 vs, 1994 vs,<br>1979 vs, 1968 vs       | 1697 s (C=O)  | 2,48 (A)                                    | 105,3; 102,0; 81,1  | 20,0                 | 30,14<br>30,59      | 1,01<br>1,02 |                         |
| <b>3c</b>             |   |   | 1,73 (B)                                    | 108,9; 105,9; 101,1;<br>98,9; 93,9                                    | 19,7                 |                     |              |                         |
| <b>3d</b>             | 2040 s, 2032 s,<br>1965 vs                  | 1669 s,<br>1560 m (NCO)<br>3379 m, 3196 m,<br>3052 m (NH) | 2,39 (C)                                    |   |                      | 29,83<br>28,26      | 1,08<br>1,05 |                         |
| <b>4<sup>a</sup></b>  | 2038 s, 1955 vs                             |   | 2,40 (C)                                    | 113,1 d [9]; 106,7 d [19];<br>104,6; 92,1 d [1]; 84,5 d [40] (B)      | 20,10                | 46,90<br>46,60      | 2,44<br>2,42 |                         |
| <b>6a</b>             | 2036 s, 1963 vs                             | 1636 s (C=O)  |   |   |                      |                     |              |                         |
| <b>6b</b>             | 2053 s, 1969 vs                             | 1702 vs (C=O)   | 2,45 (C)                                    | 113,5; 111,0; 93,7;<br>93,2; 82,4                                     | 20,7; 20,6           | 32,22<br>31,76      | 1,72<br>1,87 |                         |
| <b>6c</b>             | 2046 s, 1983 vs                             | 1759 m (C=O)  | 1,83; 1,80 (B)                              | 113,5; 110,5; 94,5;<br>93,8; 90,9                                     | 20,3; 20,1           | 30,83<br>30,93      | 1,40<br>1,41 | 14,<br>15, <sup>c</sup> |
| <b>7a<sup>b</sup></b> | 2034 vs, 1980 s,<br>1963 vs, 1951 vs        |   | 1,94; 1,65 (B)                              | 114,5, 114,1 d [4]; 100,1 d [31];<br>93,6 d [3]; 91,7 d [33]          | 21,1 s; 19,8 d [3]   | 48,10<br>47,28      | 2,94<br>2,73 | 11,<br>11, <sup>c</sup> |
| <b>7b<sup>c</sup></b> | 2034 s, 1973 vs,<br>1958 vs                 |   |   | 117,1 d [1]; 116,0 d [5]; 97,2 d [33];<br>94,4 d [36]; 90,0 d [3] (A) |                      | 57,07<br>56,60      | 2,99<br>2,95 | 9,;<br>9, <sup>c</sup>  |

\* In runden Klammern NMR-Lösungsmittel: A = Aceton-D<sub>6</sub>, B = C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C = CDCl<sub>3</sub>. In eckigen Klammern Kopplungskonstanten  $J(^{13}C–^{31}P)$ , in Hz; <sup>a</sup> δ(^{31}P) = –14,3 ppm (B); <sup>b</sup> δ(^{31}P) = –14,6 ppm (B); <sup>c</sup> δ(^{31}P) = –14,3 ppm (A), rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| Formel  | $C_{22}H_{16}O_3PS_2Cl_2Mn$ |
| Molmasse                                      | 549,3                       |
| Kristallsystem, Raumgruppe                    | monoklin, $P2_1/c$          |
| Gitterkonstanten                              |                             |
| $a$ [pm]                                      | 1871,4(6)                   |
| $b$   | 950,6(3)                    |
| $c$   | 1447,5(5)                   |
| $\beta$ [°]                                   | 109,18                      |
| Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]                | 2,432(1)                    |
| $Z$   | 4                           |
| Dichte (ber) [g/cm <sup>3</sup> ]             | 1,500                       |
| $\mu$ (MoK <sub>α</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ] | 9,94                        |
| Scantyp, Scanbreite                           | $\omega/2\theta$ , 1,7°     |
| Scangeschwindigkeit                           | 2–29,3°/min                 |
| 2θ-Bereich                                    | 2–50°                       |
| Indexbereich                                  | $\pm h, -k, +l$             |
| Zahl gemessener Reflexe                       | 4775                        |
| davon unabhängig ( $R_{\text{int}}$ )         | 4295 (3,83%)                |
| davon beobachtet ( $ F  \geq 4\sigma F $ )    | 1883                        |
| Absorptionskorrektur                          | semiempirisch               |
| Min./max. Transmission                        | 0,535/0,572                 |
| Lösungsmethode                                | direkt                      |
| Anzahl der verfeinerten Parameter             | 219                         |
| $R$   | 0,0719                      |
| $R_w$   | 0,0498                      |
| Gewichtsschema                                | $w^{-1} = \sigma^2(F)$      |
| H-Atome                                       | berechnet (riding model)    |
| max./min. Restelektronendichte                | 0,64/–0,51                  |
| (e Å <sup>–3</sup> )                          |                             |

Lösung (2,06 mmol) und nach 30 min mit etwa 1 g Trockeneis versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung R.T. erreicht hat, wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. Das zurückbleibende Öl wird solange mit Hexan digeriert, bis sich ein weißes Pulver gebildet hat, das isoliert und getrocknet wird: **3a**. Dieses wird in 5 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen und mit 0,5 ml konz. HCl und 2 ml Wasser versetzt. Nach 2 h Röhren trennt man die etherische Phase ab und wäscht die wäßrige dreimal mit je 5 ml Et<sub>2</sub>O aus. Die vereinigten Etherphasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und i. Vak. zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in 5 ml Hexan aufgenommen und auf –40 °C gekühlt. Die ausgefallene Carbonsäure **3b** wird isoliert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0,385 g (49%).

*Tricarbonyl[trichlor(chlorocarbonyl)(methylthio)cyclopentadienyl]mangan,  
[C<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>(SMe)(COCl)]Mn(CO)<sub>3</sub> (3c)*

Man gibt zu einer Lösung von 0,60 g **3b** (1,51 mmol) in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> drei Tropfen DMF

und 2,0 ml Oxalylchlorid (10,8 mmol). Nach 5 min Röhren, bei dem starkes Aufschäumen beobachtet wird, wird die Reaktionsmischung i. Vak. völlig zur Trockene eingeengt. Man nimmt den Rückstand in 5 ml Hexan auf, filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab und engt bis auf 2 ml ein. Beim Abkühlen auf –78 °C bildet sich zunächst ein Öl, das allmählich kristallisiert. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Produkt **3c** i. Vak. getrocknet. Ausb. 0,133 g (21%).

*N,N'-Bis[ (tricarbonyl)(trichlor(methylthio)cyclopentadienyl)mangan]-harnstoff,  
[[C<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>(SMe)(NH)]Mn(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CO (3d)*

Eine Lösung von 0,42 g **3c** (1,00 mmol) in 20 ml Aceton wird bei –25 °C mit etwa 0,10 g NaN<sub>3</sub> (ca. 1,54 mmol) versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgefäß in ein Eissbad überführt und in diesem über Nacht auf R.T. erwärmt. Zu der gelbbraunen Mischung wird 10 ml H<sub>2</sub>O gegeben, und das Ganze wird mehrmals mit je 20 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und i. Vak. zur Trockene gebracht. Nach zweifacher Umkristallisation des erhaltenen schwarzbraunen Rückstandes aus Et<sub>2</sub>O/Hexan lassen sich 0,06 g **3d** (8%) isolieren.

*Tricarbonyl[trichlor(methylthio)(diphenylphosphanido)cyclopentadienyl]mangan,  
[C<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>(SMe)(PPh<sub>2</sub>)]Mn(CO)<sub>3</sub> (4)*

1. Eine Lösung von 0,514 g **1a** (1,34 mmol) in 20 ml THF wird bei –50 °C mit 0,838 ml BuLi-Lösung (1,34 mmol) versetzt. Nach 1 h Röhren tropft man langsam 0,181 ml ClPPH<sub>2</sub> (0,98 mmol) zu und lässt dann die Reaktionsmischung während 18 h auf R.T. kommen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und durch 10 ml Hexan ersetzt. Die Lösung wird filtriert und an Kieselgel (2 × 5 cm, Laufmittel Hexan) chromatographiert. Die hellgelbe Hauptfraktion wird bis auf etwa 3 ml eingeengt und dann bei –20 °C zur Kristallisation gebracht. Nach Trocknen i. Vak. bleiben 0,20 g **4** (38%) als hellgelbes feines Pulver zurück.

2. Eine Lösung von 1,01 g [C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>Br]Mn(CO)<sub>3</sub> (2,40 mmol) in 20 ml Et<sub>2</sub>O wird bei –40 °C mit 1,50 ml BuLi-Lösung (2,40 mmol) 15 min gerührt und dann mit 0,445 ml ClPPH<sub>2</sub> (2,40 mmol) versetzt. Innerhalb 3 h beobachtet man bei etwa –35 °C die Bildung eines weißen Niederschlags. Nach erneutem Abkühlen auf –40 °C wird zunächst 1,50 ml BuLi-Lösung (2,40 mmol) und nach etwa 15 min 0,223 ml Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (2,40 mmol) zugesetzt. Unter Röhren wird langsam auf R.T. ge-

bracht. Weitere Aufarbeitung wie oben. Ausb. 0,52 g (40%).

*Tricarbonyl[carboxydichlorbis(methylthio)cyclopentadienyl]mangan,  
[C<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(SMe)<sub>2</sub>(COOH)]Mn(CO)<sub>3</sub> (6b)*

Man gibt zu einer Lösung von 0,936 g **5a** (2,34 mmol) in 10 ml Et<sub>2</sub>O bei -50 °C 1,5 ml BuLi-Lösung (2,40 mmol), röhrt 20 min bei dieser Temperatur und fügt dann etwa 1 g Trockeneis hinzu. Nach langsamem Erwärmen auf R.T. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und durch 10 ml Hexan ersetzt. Nach 10 min kräftigen Röhrens wird zentrifugiert und **6a** als hellgelbes Pulver isoliert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0,738 g (77%).

**6a** wird in 10 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen und mit 10 ml H<sub>2</sub>O und 0,5 ml konz. HCl versetzt. Man röhrt die Mischung dann 1 h lang kräftig, bevor man die Etherphase abtrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 5 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und i. Vak. vollständig zur Trockene eingeengt. Man nimmt in wenig Hexan auf und kühlt auf -78 °C ab, wobei die Carbonsäure **6b** als hellgelbes Pulver anfällt, das isoliert und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0,392 g (54% bzgl. **6a**).

*Tricarbonyl[dichlor(chlorocarbonyl)bis(methylthio)cyclopentadienyl]mangan,  
[C<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(SMe)<sub>2</sub>(COCl)]Mn(CO)<sub>3</sub> (6c)*

0,350 g **6b** (0,83 mmol) werden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit drei Tropfen DMF sowie 1,0 ml Oxalylchlorid (5,4 mmol) unter Röhren versetzt, wobei die Lösung stark aufschäumt. Nach 30 min wird i. Vak. vollständig zur Trockene eingeengt und der Rückstand wird in 5 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtration vom Ungelösten wird auf -20 °C gekühlt, wobei nach 24 h **6c** als gelbes mikrokristallines Pulver isoliert werden kann. Nach Trocknen i. Vak. bleiben 0,110 g zurück (31%).

*Tricarbonyl[dichlorbis(methylthio)(diphenylphosphanido)cyclopentadienyl]mangan  
[C<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(SMe)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)]Mn(CO)<sub>3</sub> (7a)*

Eine Lösung von 0,933 g **5a** (2,33 mmol) in 20 ml Et<sub>2</sub>O wird bei -50 °C mit 1,46 ml BuLi-Lösung (2,33 mmol) und nach 30 min Röhren mit 0,432 ml PPh<sub>2</sub>Cl (2,33 mmol) versetzt. Es wird langsam auf R.T. erwärmt, wobei etwa bei -35 °C ein weißer Niederschlag auszufallen beginnt. Anschließend wird etwa 3 cm<sup>3</sup> Kieselgel zugesetzt und unter Röhren das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Das so präparierte Kieselgel wird oben auf eine Chromatographiesäule mit Kieselgel (6 × 2 cm) gegeben. Die mit insgesamt 130 ml Hexan erhaltene erste Fraktion wird verworfen. Anschließend wird mit einer 1:1-Mischung Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solange eluiert, bis die Lösung farblos von der Säule kommt. Nach völligem Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. hinterbleibt ein schwachgelbes Öl, das durch Digerieren mit etwa 2 ml Methanol zur Kristallisation gebracht werden kann. Nach Abtrennung des hellgelben Pulvers lässt sich durch Abkühlen der Methanolphase weiteres **7a** gewinnen. Ausb. 0,450 g (35%).

*Tricarbonyl[dichlor(diphenylphosphanido)bis(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan  
[C<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(SPh)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)]Mn(CO)<sub>3</sub> (7b)*

Bei -78 °C wird zu einer Lösung von 0,57 g **5b** (1,09 mmol) in 10 ml Et<sub>2</sub>O 0,68 ml BuLi-Lösung (1,09 mmol) gegeben. Nach 50 min Röhren ist die Temperatur auf -55 °C gestiegen und es wird 0,201 ml PPh<sub>2</sub>Cl (1,08 mmol) langsam zur Reaktionsmischung getropft. Nach einer weiteren Stunde Reaktionszeit fällt bei nun -35 °C ein weißer Niederschlag aus. Nachdem R.T. erreicht ist, werden etwa 4 cm<sup>3</sup> Kieselgel zugesetzt und unter Röhren das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das so präparierte Kieselgel wird oben auf eine Chromatographiesäule mit Kieselgel (10 × 2 cm) gegeben und mit insgesamt 250 ml Hexan eluiert.

Diese Fraktion wird verworfen. Eine zweite Fraktion kann mit einer 2:1-Mischung von Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten werden, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels ein hellgelbes Öl zurückbleibt. Ausröhren mit 2 ml Methanol führt zur Kristallisation von **7b**, das isoliert und getrocknet wird. Ausb. 0,21 g (31%).

*Kristallstrukturanalyse von 7a*

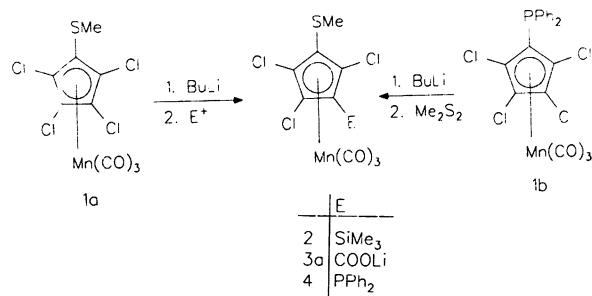
Die Messungen wurden an einem Syntex-Nicoll-Diffraktometer R3 bei 18 °C durchgeführt unter Verwendung von MoK<sub>α</sub>-Strahlung mit einem Graphitmonochromator. Die zur Strukturbestimmung verwendete Software war das Programm paket SHELXTL-Plus, Release 4.00. Weitere experimentelle Daten siehe Tab. II. Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind Tab. III zu entnehmen. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56881, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. III. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ).

| Atom  | x        | y          | z        | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|----------|------------|----------|-----------------|
| Mn(1) | 6474(1)  | 1522(2)    | 4458(1)  | 46(1)           |
| Cl(1) | 8214(1)  | 3152(3)    | 5466(2)  | 68(1)           |
| Cl(2) | 5366(1)  | 2881(3)    | 5772(2)  | 76(1)           |
| P(1)  | 7915(1)  | – 510(3)   | 6157(2)  | 53(1)           |
| S(1)  | 6082(2)  | – 440(3)   | 6226(2)  | 61(1)           |
| S(2)  | 6611(2)  | 5057(3)    | 5146(2)  | 72(1)           |
| C(1)  | 6954(5)  | 1745(12)   | 3582(8)  | 60(5)           |
| O(1)  | 7252(4)  | 1872(10)   | 3006(5)  | 91(4)           |
| C(2)  | 5634(6)  | 2233(13)   | 3667(8)  | 69(6)           |
| O(2)  | 5066(4)  | 2720(10)   | 3158(6)  | 108(5)          |
| C(3)  | 6217(6)  | – 222(15)  | 4042(8)  | 74(6)           |
| O(3)  | 6073(5)  | – 1373(10) | 3770(6)  | 101(5)          |
| C(4)  | 7395(5)  | 2464(11)   | 5573(7)  | 40(4)           |
| C(5)  | 7310(5)  | 1032(10)   | 5843(6)  | 38(4)           |
| C(6)  | 6558(5)  | 1028(10)   | 5925(6)  | 42(4)           |
| C(7)  | 6223(5)  | 2357(12)   | 5698(7)  | 44(4)           |
| C(8)  | 6736(6)  | 3269(10)   | 5447(6)  | 48(4)           |
| C(9)  | 6651(24) | 5790(22)   | 6265(15) | 91(6)           |
| C(9') | 7098(36) | 5817(35)   | 6366(22) | 91(6)           |
| C(10) | 6425(6)  | – 361(13)  | 7506(7)  | 103(7)          |
| C(12) | 8779(6)  | – 79(14)   | 4883(9)  | 98(4)           |
| C(13) | 9039(7)  | – 477(15)  | 4095(9)  | 113(5)          |
| C(14) | 8742(7)  | – 1633(16) | 3592(10) | 120(5)          |
| C(15) | 8277(7)  | – 2445(17) | 3840(10) | 132(6)          |
| C(16) | 8018(7)  | – 2071(15) | 4637(9)  | 114(5)          |
| C(11) | 8252(6)  | – 847(12)  | 5128(7)  | 61(3)           |
| C(17) | 8747(5)  | 175(10)    | 7097(6)  | 45(3)           |
| C(18) | 9447(6)  | – 476(12)  | 7260(8)  | 85(4)           |
| C(19) | 10061(7) | – 108(13)  | 8053(8)  | 93(4)           |
| C(20) | 10006(6) | 877(12)    | 8714(8)  | 84(4)           |
| C(21) | 9335(6)  | 1533(13)   | 8594(8)  | 89(4)           |
| C(22) | 8708(6)  | 1164(11)   | 7776(7)  | 69(3)           |

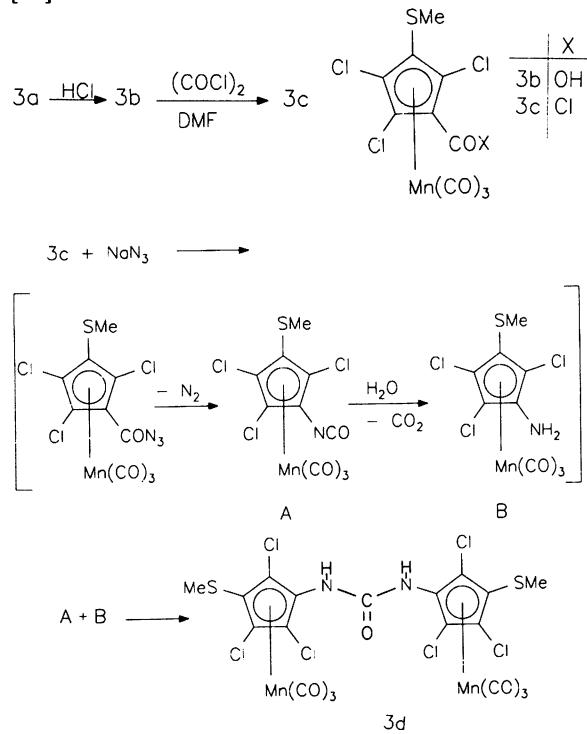
## Ergebnisse und Diskussion

Wie von uns bereits für die entsprechenden Umsetzungen mit  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  beschrieben [13a], reagiert auch **1a** mit Butyllithium unter Halogen-Lithium-Austausch und weiter mit den Elektrophilen  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  zu den entsprechenden funktionalisierten Cymantrenylthioethern **2**, **3a** und **4**. Das Thioether-Phosphan **4** kann auch umgekehrt aus **1b** mit Butyllithium und Dimethyldisulfid erhalten werden.



In allen Fällen ist nur ein Produkt (laut NMR-Spektren) entstanden. Wir nehmen an, daß in Analogie zu der von uns schon früher beschriebenen Umsetzung von **1a** mit Butyllithium und Dimethyldisulfid [14] das 1,3-disubstituierte Derivat regioselektiv gebildet worden ist.

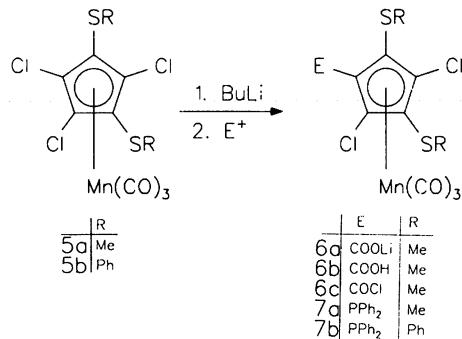
Wie schon an  $[\text{C}_5\text{R}_4(\text{COOLi})]\text{Mn}(\text{CO})_3$  ( $\text{R} = \text{H, Cl}$ ) beschrieben wurde [13b, 17], lassen sich auch an **3a** die typischen Carbonsäurereaktionen durchführen. Protonierung führt zur freien Säure **3b**, die wiederum mit Oxalylchlorid ins Säurechlorid **3c** überführt werden kann. In der Absicht, das Thioether-Amin zu synthetisieren, haben wir **3c** mit Natriumazid umgesetzt. Obwohl sich IR-spektroskopisch die Bildung des Säureazids nachweisen ließ, war dieses doch zu instabil, um isoliert zu werden. Nach Aufarbeitung konnte in geringer Ausbeute ein Produkt gefaßt werden, bei dem es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um das Harnstoffderivat **3d** handeln muß [18].



Die Bildung dieser Verbindung kann man sich dadurch erklären, daß ein Teil des intermediately entstandenen Säureazides bis zum Amin abgebaut wurde, das dann mit verbliebenem unzersetzten Azid zum Harnstoff abreagierte.

Da **3d** zwei chirale Molekülhälften enthält, sind Diastereomere zu erwarten. Aufgrund der geringen Ausbeute gelang es uns allerdings bisher nicht, hierüber eindeutige Aussagen zu treffen.

Bereits früher konnten wir zeigen, daß die Cymanthrenyl-Bisthioether  $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SR})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$  **5a** und **5b** mit Butyllithium und dem entsprechenden Disulfid  $\text{R}_2\text{S}_2$  ausschließlich zu den 1,3,4-trisubstituierten Derivaten reagieren [14, 16]. Bei Verwendung der Elektrophile  $\text{CO}_2$  und  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  entstehen nun die entsprechenden unsymmetrischen und damit chiralen funktionellen Bisthioether **6a** und **7a, b**.



Wie schon **3a** läßt sich auch **6a** in die Carbonsäure **6b** und das Säurechlorid **6c** überführen. Die beiden Thioether-Phosphane **7a** und **7b** enthalten nun im Unterschied zu **4** zwangsläufig eine SR- und eine  $\text{PPh}_2$ -Gruppe in benachbarter Position. Damit haben beide prinzipiell das Potential, als metallorganische Chelatliganden zu wirken. Dies ist von Interesse, da es bisher nur sehr wenige  $\pi$ -komplexierte P–S-Chelatbildner gibt [19], und auch „rein organische“ Thioether-Phosphane relativ selten sind [20]. Solche Liganden erscheinen aber für einige Katalyseprozesse in zweifacher Hinsicht wichtig [21]. Hier werden ja sehr häufig chelatisierende Biphosphane eingesetzt. Da Phosphor in der Regel aber recht feste Bindungen zu Übergangsmetallen ausbildet, müssen am Metall andere labile Liganden für freie Koordinationsstellen und damit katalytische Aktivität sorgen. Ersetzt man in einem solchen Chelatliganden den starken Donor P durch den wesentlich schwächeren Donor S, wird zusätzlich eine potentiell freie Koordinationsstelle geschaffen. Andererseits wurde für stereoselektive Katalysen immer wieder darauf hingewiesen, daß ein konformativ möglichst starrer Chelatring für diese Selektivität erforder-

lich ist [22]. Beide Bedingungen werden nun prinzipiell von den Thioether-Phosphanen **7** erfüllt, da ein im wesentlichen planares Fünfringchelat mit geringer Deformationsmöglichkeit gebildet werden müßte. Da **7a** und **7b** darüber hinaus chiral sind, sollte nach Enantiomerentrennung auch ein Ligand für enantioselektive Katalysatoren entstehen können. Um diese Anwendungen grundsätzlich überhaupt erfüllen zu können, sind aber gewisse strukturelle Anforderungen bezüglich der räumlichen Orientierung der beiden  $\text{PPh}_2$ - und SR-Substituenten zu stellen. Zu deren Überprüfung haben wir eine Kristallstrukturanalyse von **7a** durchgeführt.

#### Kristallstrukturanalyse von **7a**

Abb. 1 zeigt zwei Ansichten der Molekülstruktur von **7a** im Kristall. Die Kohlenstoff-Atome des Cyclopentadienylrings zeigen eine mittlere Abweichung von nur 1,2 pm von der (least-squares) Ringebene. Von den Ringsubstituenten sind nur die beiden Chlor-Atome deutlich (15,7 und 13,4 pm) aus dieser Ebene herausgehoben, alle mit Ausnahme von S1 befinden sich auf der bzgl. des Mangan-Atoms distalen Ringseite. Damit liegen die beiden potentiellen Chelatbildner S1 und P1 auf verschiedenen Seiten des Cyclopentadienylrings (-4,5 und 7,0 pm). Die beiden Phenylring-Ebenen schließen mit der Cp-Ringebene Winkel von 59 ( $\text{C}11-\text{C}16$ ) bzw. 63° ( $\text{C}17-\text{C}22$ ) und miteinander einen Winkel von 117° ein. Die Torsionswinkel  $\text{C}6-\text{C}5-\text{P}1-\text{C}11$  und  $\text{C}6-\text{C}5-\text{P}1-\text{C}17$  betragen 129 bzw. -122°. Das bedeutet zusammen mit den „normalen“ Bindungswinkeln an P1, daß die  $\text{PPh}_2$ -Gruppe nur geringfügig aus der völlig symmetrischen Orientierung (bezügl. des Cyclopentadienylringes) um die Bindung  $\text{C}5-\text{P}1$  gedreht ist, wohl um die Wechselwirkung mit der Mangancarbonyl-Gruppe  $\text{C}3-\text{O}3$  zu verringern. Die Bindungswinkel an den beiden S-Atomen sind im Rahmen der Standardabweichung gleich (wenn man die Winkel zu den beiden Positionen des fehlgeordneten Atoms C9 mittelt) und ähnlich den in der Struktur von **5a** gefundenen Werten [16]. Der Torsionswinkel  $\text{C}5-\text{C}6-\text{S}1-\text{C}10$  beträgt 86°, d.h. die  $\text{S}1-\text{C}10$ -Bindung ist gegenüber einer zur Ringebene senkrechten Orientierung geringfügig um die Bindung  $\text{C}6-\text{S}1$  in Richtung auf den  $\text{PPh}_2$ -Substituenten hin verdreht. Die für eine eventuelle Bindung eines Metallfragmentes in Frage kom-

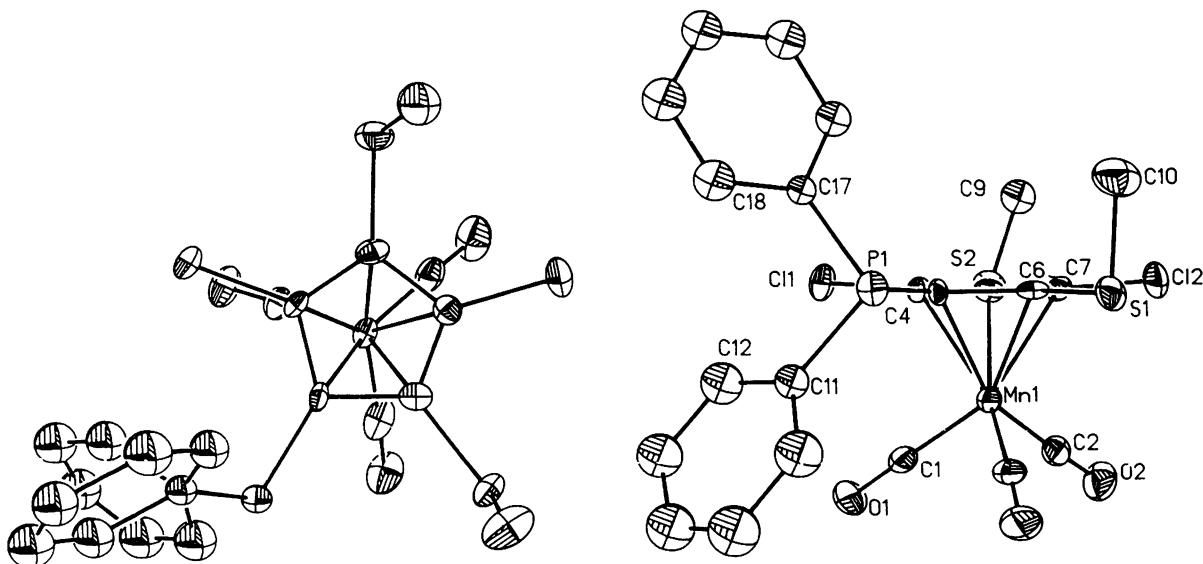


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von **7a** im Kristall. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen El-lipsoide entspricht 20%. Wichtige Abstände (in pm): Cl1–C4 172(1), Cl2–C7 172(1), P1–C5 182(1), S1–C6 179(1), S2–C8 175(1), S2–C9 174(3), S2–C9' 185(3). Wichtige Winkel (°): C5–P1–C11 106,9(5), C5–P1–C17 102,0(4), P1–C5–C4 136(1), P1–C5–C6 121(1), C8–S2–C9 101(1), C8–S2–C9' 99(1), S2–C8–C4 127(1), S2–C8–C7 127(1).

menden freien Elektronenpaare an Phosphor und Schwefel weisen damit in etwa auf denselben Punkt leicht „unterhalb“ der Ringebene, d.h. der bzgl. des Mangan-Atoms proximalen Ringseite, hin. Eine solche Metallkoordination sollte deshalb ohne größere Molekülverzerrung möglich sein.

Ermutigt durch diese strukturellen Befunde haben wir **7a** und **7b** mit einigen Metallfragmenten umgesetzt und dabei immer die Bildung stabiler Komplexe beobachtet. Über die Ergebnisse dieser

Untersuchungen werden wir an anderer Stelle berichten.

Unser herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Beck für die Unterstützung dieser Arbeiten mit Institutsmitteln. Darüber hinaus wollen wir uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung bedanken. A. B. dankt dem Bayrischen Staat für ein Promotionsstipendium.

- [1] X. Mitteilung: K. Sünkel und A. Blum, *Chem. Ber.* **125**, 1605 (1992).
- [2] D. W. Macomber und M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **21**, 1 (1982).
- [3] J. Okuda, *Topics Curr. Chem.* **160**, 97 (1991).
- [4] C. Janiak und H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **33**, 291 (1991).
- [5] M. I. Bruce und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **43**, 949 (1990).
- [6] F. Wudl, D. Nalewajek, F. J. Rotella und E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5885 (1981).
- [7] R. E. Christopher und L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 489 (1973).
- [8] Z. B. am Ferrocen: D. E. Bublitz und K. L. Rinehart (Jr.), *Org. React.*, Vol. **17**, Ed. W. G. Dauben, John Wiley & Sons, New York, 1 (1969).
- [9] Z. B. am Cymantren: H. Egger und A. Nikiforov, *Mon. Chem.* **99**, 2296, 2311 (1968), *ibid.* **100**, 1069 (1969).
- [10] Vgl. z. B. L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa und I. K. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 482 (1973); T. Hayashi und M. Kumada, *Acc. Chem. Res.* **15**, 395 (1982); A. A. Naiini, C. K. Lai, D. L. Ward und C. H. Brubaker (Jr.), *J. Organomet. Chem.* **390**, 73 (1990) und dort zit. Literatur.
- [11] Z. B. R. G. Sutherland und A. K. V. Unni, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1977**, 703.
- [12] I. R. Butler und W. R. Cullen, *Organometallics* **5**, 1320 (1986); vgl. aber neuere Ergebnisse von N. M. Loim *et al.*, z. B. N. M. Loim, M. A. Kondratenko und V. I. Sokolov, *Organomet. Chem. USSR* **4**, 395 (1991), und dort zit. Literatur.

- [13] a) K. Sünkel und D. Motz, *Chem. Ber.* **121**, 799 (1988);  
b) K. Sünkel und D. Steiner, *J. Organomet. Chem.* **368**, 67 (1989).
- [14] K. Sünkel und D. Motz, *Angew. Chem.* **100**, 970 (1988), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 939 (1988).
- [15] K. Sünkel, A. Blum, K. Polborn und E. Lippmann, *Chem. Ber.* **123**, 1227 (1990).
- [16] K. Sünkel und D. Steiner, *Chem. Ber.* **122**, 609 (1989).
- [17] M. Cais und N. Narkis, *J. Organomet. Chem.* **3**, 188 (1965).
- [18] Das Harnstoffderivat des Cymantren-Grundkörpers wurde bereits beschrieben, allerdings ohne Angaben spektroskopischer Daten: R. A. Abramovitch, R. G. Sutherland und A. K. V. Unni, *Tetr. Lett.* **11**, 1065 (1972).
- [19] Z. B. A. Togni, G. Rihs und R. E. Blumer, *Organometallics* **11**, 613 (1992).
- [20] a) Für einige neuere Beispiele vgl. S. Y. M. Chooi, T. S. A. Hor, P. H. Leung und K. F. Mok, *Inorg. Chem.* **31**, 1494 (1992);  
b) M. F. M. Al-Dulaymmi, A. Hills, P. Hitchcock, D. L. Hughes und R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 241;  
c) E. W. Abel, J. C. Dormer, D. Ellis, K. G. Orrell, V. Sik, M. B. Hursthouse und M. A. Mazid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1073.
- [21] G. K. Anderson und R. Kumar, *Inorg. Chem.* **23**, 4064 (1987).
- [22] Vgl. z. B. H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **300**, 39 (1986).