

# Chemische Berichte

## Inhalt

## Contents

### A

#### Teil A: Anorganische und elementorganische Chemie / Part A: Inorganic and Organometallic Chemistry

- |  |     |  |   |
|--|-----|--|---|
| Tapper, A., Schmitz, T.,<br>Paetzold, P. | 595 | ▶ Reaktionen an der BC-Doppelbindung von $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$   | Reactions at the BC Double Bond of $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  |
| Veith, M., Böhnlein, J.                  | 603 | ▶ Alkalimetallderivate eines Alkoxysilazans  | Alkali Metal Derivatives of an Alkoxysilazane   |
| Sünkel, K., Steiner, D.                  | 609 | ▶ Komplexchemie perhalogener Cyclopentadiene und Alkine, IV. — Darstellung, Reaktionen und Strukturen von Alkylthio- und Phenylthio-substituierten (Cyclopentadienyl)mangan- und -rhodiumkomplexen | Chemistry of Complexes of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, IV. — Preparation, Reactions, and Structures of Alkylthio- and Phenylthio-Substituted (Cyclopentadienyl)manganese and -rhodium Complexes |
| Herberich, G. E., Büschges, U.           | 615 | ▶ Tripeldeckerkomplexe, V. — Der Mechanismus des nucleophilen Abbaus von $\mu\text{-}[\eta^5\text{-(1-Phenylborol)}]\text{bis}[\eta^5\text{-(1-phenylborol)}]\text{rhodium}$                       | Triple-Decked Complexes, V. — The Mechanism of the Nucleophilic Degradation of $\mu\text{-}[\eta^5\text{-(1-Phenylborole)}]\text{bis}[\eta^5\text{-(1-phenylborole)}]\text{rhodium}$                            |
| Hetterich, W., Kisch, H.                 | 621 | ▶ Heterogene Photokatalyse, VI. — Cadmiumsulfid-assistierte Photoreduktion von molekularem Stickstoff  | Cadmium-Sulfide-Assisted Photoreduction of Dinitrogen   |
| Jutzi, P., Schnittger, J.                | 629 | ▶ Tetra- <i>tert</i> -butylpentafulvalen als Ligand in Zweikern-Carbonylkomplexen von Chrom, Molybdän, Wolfram und Eisen   | Tetra- <i>tert</i> -butylpentafulvalene as Ligand in Dinuclear Carbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, Tungsten, and Iron   |
| <b>Notiz / Note</b>                      |     |  |   |
| Brod, G., Siebert, W.                    | 633 | ▶ Carbonyleisen-Komplexe eines 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven-Derivates   | Carbonyliron Complexes of a 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene Derivative   |

### B

#### Teil B: Organische Chemie / Part B: Organic Chemistry

- |   |     |  |  |
|---|-----|--|--|
| Walsh, R., Untiedt, S.,<br>Stohlmeier, M., de Meijere, A. | 637 | Gas-Phasen-Kinetik der Pyrolyse von 3,3-Dimethylcyclopropen und seinem 1-Trimethylsilyl-Derivat. — Der Effekt der Silyl-Substitution auf die Cyclopropen-Isoomerisierung                           | ▶ Gas-Phase Kinetics of Pyrolysis of 3,3-Dimethylcyclopropene and Its 1-Trimethylsilyl Derivative. — The Effect of Silyl Substitution on Cyclopropene Isomerisation                            |
| Tietze, L. F., Meier, H., Nutt, H.                        | 643 | Inter- und intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, XXV. — Tandem-Knoevenagel-Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit einem Formyllessigsäure-Äquivalent. Synthese von Dihydropyrancarbonsäureestern | ▶ Inter- and Intramolecular Hetero Diels-Alder Reactions, XXV. — The Tandem Knoevenagel Hetero Diels-Alder Reaction with a Formylacetic Acid Equivalent. Synthesis of Dihydropyrancarboxylates |
| Perjési, P., Földesi, A., Batta, G.,<br>Tamás, J.         | 651 | Synthese und Stereochemie gesättigter und partiell gesättigter 4-Aryl-4 <i>H</i> -3,1-benzothiazin-2(1 <i>H</i> )-thione   | ▶ Synthesis and Stereochemistry of Saturated and Partially Saturated 4-Aryl-4 <i>H</i> -3,1-benzothiazine-2(1 <i>H</i> )-thiones   |
| Hartke, K., Richter, W. F.,<br>Massa, W., Baum, G.        | 657 | ▶ <i>O</i> -(Alkylidenpropandinitril)- und <i>O</i> -(Alkylidencyanamid)tropolonate, Tautomerie und intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen   | <i>O</i> -(Alkylidenepropandinitrile)- and <i>O</i> -(Alkylidencyanamide)tropolonates, Tautomerism and Intramolecular Diels-Alder Reactions  |

▶ Publikationssprache

▶ Language of Publication

## Inhalt (Fortsetzung)

- Hartke, K., Richter, W. F., Kämpchen, T. 669 ▶ Zur Tautomerie von *O*-Alkylidenpropanedinitril- und *O*-Alkylidencyanamid-Gruppen in *O*-substituierten Acetylacetonen
- Köster, R., Schüßler, W., Yalpani, M. 677 ▶ Reduktion kondensierter Arene mit >BH-Boranen, I. — Reaktionen von Naphthalin, Anthracen und Phenanthren mit Tetraalkyldiboranen(6)
- Yalpani, M., Lunow, T., Köster, R. 687 Reduktionen kondensierter Arene mit >BH-Boranen, II. — Borankatalysierte Hydrierung von Naphthalinen zu Tetralinen
- Christl, M., Brunn, E., Kraft, A., Irngartinger, H., Huber-Patz, U. 695 ▶ Nichtbindende Wechselwirkungen in zwei 7-Spirotetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptanen
- Brückner, R. 703 Asymmetrische Induktion und einfache Diastereoselektivität bei der [2,3]-Wittig-Umlagerung von Esterenolaten
- Hoferichter, R., Seitz, G., Waßmuth, H. 711 ▶ Azulene und 1,6-Methano[10]annulen als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion mit 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin
- Ondruschka, B., Zimmermann, G., Remmler, M., Ziegler, U., Kopinke, F.-D., Olk, B., Findeisen, M. 715 Über die thermische Cycloisomerisierung langkettiger Alkylacetylene in der Gasphase
- Kopinke, F.-D., Zimmermann, G., Aust, J., Scherzer, K. 721 ▶ Gasphasenpyrolyse von [2,2,3,3-D<sub>4</sub>]Phenylcyclopropan
- Daub, J., Salbeck, J. 727 ▶ Elektronentransferchemie chinoider Verbindungen: Chemische, elektrochemische und UV/VIS-spektroelektrochemische Untersuchungen von Acenazulendionen
- Frim, R., Rabinovitz, M., Bodwell, G., Raulfs, F.-W., Hopf, H. 737 Cyclophane, XXVII. — [2.2]Indenophan-Mono- und Dianionen: Darstellung und kernmagnetische Resonanz-Spektren
- Teles, J. H., Maier, G. 745 Methoxy- und Aminoisocyanat
- Teles, J. H., Maier, G., Hess, Jr., B. A., Schaad, L. J. 749 Infrarot-Spektren und Photochemie von Isodiazen und seinen deuterierten Isotopomeren
- Teles, J. H., Maier, G., Hess, Jr., B. A., Schaad, L. J., Winnewisser, M., Winnewisser, B. P. 753 Die CHNO-Isomeren
- Maier, G., Wiegand, N. H., Baum, S., Wüllner, R., Mayer, W., Boese, R. 767 ▶ Valenzisomerisierungen, 17. — Persubstituierte *cis*-9,10-Dihydronaphthalene und ihre Valenzisomerisierungen
- Maier, G., Wiegand, N. H., Baum, S., Wüllner, R. 781 ▶ Valenzisomerisierungen, 18. — Valenzisomerisierungen persubstituierter (CH)<sub>10</sub>-Systeme

## Contents (Continued)

- Tautomerism of *O*-Alkylidenepropanedinitrile and *O*-Alkylidencyanamide Groups in *O*-Substituted Acetylacetones
- Reduction of Polycyclic Arenes with >BH-Boranes, I. — Reactions of Naphthalene, Anthracene, and Phenanthrene with Tetraalkyldiboranes(6)
- Reduction of Polycyclic Arenes by >BH-Boranes, II. — Borane Catalyzed Hydrogenation of Naphthalenes to Tetralins
- Nonbonded Interactions in Two 7-Spirotetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptanes
- Asymmetric Induction and Simple Diastereoselectivity in the [2,3] Wittig Rearrangement of Ester Enolates
- Azulene and 1,6-Methano[10]annulene as Dienophiles in the Diels-Alder Reaction with 3,6-Bis(trifluoromethyl)-1,2,4,5-tetrazine
- On the Thermal Cycloisomerization of Long-Chain Alkylacetylenes in the Gas Phase
- Gas Phase Pyrolysis of [2,2,3,3-D<sub>4</sub>]Phenylcyclopropane
- Electron-Transfer Behaviour of Quinoid Compounds: Acenazulenediones — A Study by Chemical and Electrochemical Methods and by UV/VIS Spectroelectrochemistry
- Cyclophanes, XXVII. — [2.2]Indenophane Mono- and Dianions: Preparation and Nuclear Magnetic Resonance Spectra
- Methoxy- and Aminoisocyanate
- Infrared Spectra and Photochemistry of Isodiazene and Its Deuterated Isotopomers
- The CHNO Isomers
- Valence Isomerizations, 17. — Persubstituted *cis*-9,10-Dihydronaphthalenes and Their Valence Isomerizations
- Valence Isomerizations, 18. — Valence Isomerizations of Persubstituted (CH)<sub>10</sub> Systems

## Kurzmitteilungen / Short Communications

- Széll, T., Sweeney, M., Chadha, S., Sohár, P. 795 Weitere Thienylchalcone, II ▶ Further Thienylchalcones, II
- Balkenhohl, F., Bohnenpoll, M., Winterfeldt, E. 797 Cyclopentenon-Derivate, XIV. — Stereoselektive Bildung von Prostacyclin-Zwischenstufen ▶ Cyclopentenone Derivatives, XIV. — Stereoselective Formation of Prostacyclin Intermediates
- ▶ Publikationssprache ▶ Language of Publication

Komplexchemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine, IV<sup>1)</sup>**Darstellung, Reaktionen und Strukturen von Alkylthio- und Phenylthio-substituierten (Cyclopentadienyl)mangan- und -rhodiumkomplexen**

Karlheinz Sünkel\* und Doris Steiner

Institut für anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 24. Oktober 1988

**Keywords:** (Cyclopentadienyl)manganese complexes / (Cyclopentadienyl)rhodium complexes /  
Perhalogenocyclopentadienyl complexes

Die Darstellung und die Kristallstrukturen von  $(C_5Cl_4SPh)Rh(1,5-COD)$  (**2b**),  $[C_5Cl_3(SR)_2Mn(CO)_3]$  [ $R = Ph$  (**4a**),  $Me$  (**4b**)] und  $[C_5Cl_2(SPh)_3]Mn(CO)_3$  (**5a**) sowie die Darstellung von  $[C_5Cl_{5-x}(SBu)_x]Mn(CO)_3$  [ $x = 1$  (**3b**),  $2$  (**4c**),  $3$  (**5b**)], ferner Reaktionen von  $[C_5Cl_2(SR)_3]Mn(CO)_3$  und  $[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$  mit  $PdCl_2(PhCN)_2$  werden beschrieben. In **2b** ist der Cyclopentadienylring nicht planar, und in **5a** stehen die drei Phenylringe nahezu parallel.

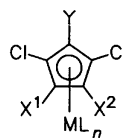
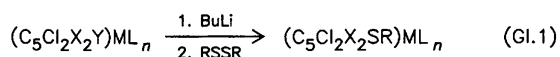
**Chemistry of Complexes of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, IV<sup>1)</sup>. — Preparation, Reactions, and Structures of Alkylthio- and Phenylthio-Substituted (Cyclopentadienyl)manganese and -rhodium Complexes**

The syntheses and crystal structures of  $(C_5Cl_4SPh)Rh(1,5-COD)$  (**2b**),  $[C_5Cl_3(SR)_2Mn(CO)_3]$  [ $R = Ph$  (**4a**),  $Me$  (**4b**)] and  $[C_5Cl_2(SPh)_3]Mn(CO)_3$  (**5a**) as well as the syntheses of  $[C_5Cl_{5-x}(SBu)_x]Mn(CO)_3$  [ $x = 1$  (**3b**),  $2$  (**4c**),  $3$  (**5b**)] and the reactions of  $[C_5Cl_2(SR)_3]Mn(CO)_3$  and  $[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$  with  $PdCl_2(PhCN)_2$  are described. The cyclopentadienyl ring in **2b** is not planar, and the three phenyl rings of **5a** are parallel to each other.

Bei Strukturbestimmungen von Cyclopentadienylkomplexen wird vielfach zur Verkürzung der Rechenzeit der Cyclopentadienylring als planares regelmäßiges Fünfeck starr eingegeben<sup>2)</sup>. Während ungleichmäßige C—C-Bindungslängen zwischen 138 und 144 pm oft beobachtet werden, sind deutliche Abweichungen von der Planarität selten<sup>3)</sup>. Ein solches Beispiel ist in  $(C_5Cl_5)Rh(1,5-COD)$  (COD = 1,5-Cyclooctadien) (**1a**) zu finden. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktivität von perhalogenierten Cyclopentadienylverbindungen interessierte uns der Einfluß der Einführung von Schwefelsubstituenten in den Fünfring auf dessen Geometrie. Außerdem versuchten wir, weitere Beispiele für Alkylthio-substituierte Cymantrenderivate zu finden und das Komplexbildungsverhalten von Tris- und Pentakismercapto-substituierten (Cyclopentadienyl)mangan-komplexen gegenüber  $PdCl_2$  zu untersuchen.

**Ergebnisse und Diskussion**

Wie wir bereits früher zeigten, läßt sich in  $(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3$  (**1b**) durch *n*-Butyllithium das Brom gegen Lithium austauschen<sup>4)</sup>, das dann seinerseits durch Elektrophile substituiert werden kann. Dies gelingt durch Umsetzung mit Dimethyldisulfid, wobei sich nacheinander alle fünf Halogensubstituenten durch Methylthiogruppen ersetzen lassen<sup>5)</sup>. Wir versuchten nun, dieses Syntheseprinzip einerseits auch auf den eingangs erwähnten Rhodiumkomplex **1a**, andererseits auch auf andere Disulfide auszuweiten. In der Tat läßt sich auch an **1a** ein Chlor durch Lithium ersetzen und dann mit Disulfiden zu den Methylthio- und Phenylthio-substituierten Derivaten **2a, b** umsetzen.



	$ML_n$	$X^1$	$X^2$	$Y$		$ML_n$	$X^1$	$X^2$	$Y$
<b>1b</b>	Rh(COD)	Cl	Cl	Cl	<b>4a</b>	Mn(CO) <sub>3</sub>	SPh	Cl	SPh
<b>1b</b>	Mn(CO) <sub>3</sub>	Cl	Cl	Br	<b>4b</b>	Mn(CO) <sub>3</sub>	SMe	Cl	SMe
<b>2a</b>	Rh(COD)	Cl	Cl	SMe	<b>4c</b>	Mn(CO) <sub>3</sub>	SBu	Cl	SBu
<b>2b</b>	Rh(COD)	Cl	Cl	SPh	<b>5a</b>	Mn(CO) <sub>3</sub>	SPh	SPh	SPh
<b>3a</b>	Mn(CO) <sub>3</sub>	Cl	Cl	SPh	<b>5b</b>	Mn(CO) <sub>3</sub>	SBu	SBu	SBu
<b>3b</b>	Mn(CO) <sub>3</sub>	Cl	Cl	SBu	<b>5c</b>	Mn(CO) <sub>3</sub>	SMe	SMe	SMe

Im Unterschied zu der entsprechenden Reaktion am Mangankomplex **1b** fallen die Produkte **2** nur in geringen Ausbeuten an und zersetzen sich in Lösung, vor allem am Licht, innerhalb weniger Tage vollständig.

Ausgehend von dem von uns bereits früher beschriebenen<sup>4)</sup>  $(C_5Cl_4SPh)Mn(CO)_3$  (**3a**) war es möglich, durch Umsetzung mit Butyllithium und Diphenyldisulfid sowohl  $[C_5Cl_3(SPh)_2]Mn(CO)_3$  (**4a**) als auch  $[C_5Cl_2(SPh)_3]Mn(CO)_3$  (**5a**) zu erhalten. Es gelang jedoch nicht, noch mehr Phenylthio-Substituenten einzuführen. In ähnlicher Weise lassen sich aus **1b** auch die *n*-Butyl-Derivate  $[C_5Cl_{5-x}(SBu)_x]Mn(CO)_3$  ( $x = 1$ : **3b**;  $x = 2$ : **4c**,  $x = 3$ : **5b**), als allerdings mit *n*-Bu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> verunreinigte Öle erhalten, die lediglich anhand ihrer IR-

und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren charakterisiert werden konnten. Der Versuch, weitere Butylthiogruppen einzuführen, führte zu einem Mehrkomponentengemisch unbekannter Zusammensetzung.

Von **2b**, **4a**, **5a** und dem zu **4a** analogen Bismethylthio-derivat **4b**<sup>5)</sup> konnten Kristalle erhalten und ihre Strukturen bestimmt werden. In Tab. 1 sind die Daten zur Röntgenstrukturanalyse zusammengestellt.

Eines der beiden unabhängigen Moleküle von **2b** ist in Abb. 1 dargestellt (das andere Molekül unterscheidet sich geringfügig in der Orientierung des Cyclooctadienrings und des Phenylrings bezüglich der Cyclopentadienylebene). Wie bei der Ausgangsverbindung **1a**<sup>3a)</sup> ist auch in **2b** ein C-Atom

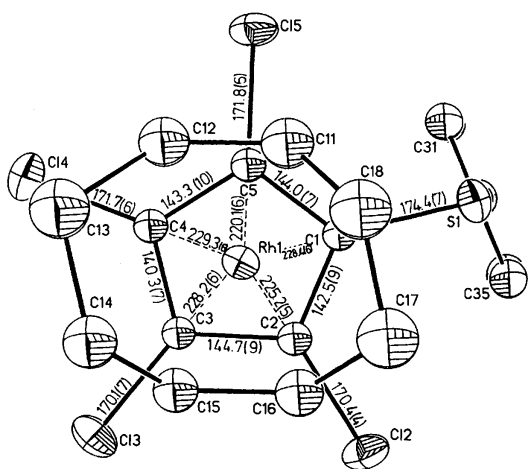


Abb. 1. Kristallstruktur von **2b**, Molekül I, thermische Ellipsoide bei 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome weggelassen. Abstände (in pm) von Rh1: C11 211.1(9); C12 210.7(6); C15 210.8(8); C16 211.1(8)

des Fünfrings deutlich näher am Rhodium-Atom [220.1(6) bzw. 219.7(6) pm] als die anderen vier C-Atome [in beiden unabhängigen Molekülen durchschnittlich 227.8(6) pm]: Es ist dem Atom, das den Schwefelsubstituenten trägt, benachbart. Die Substituenten am planaren Teil des Fünfrings sind alle deutlich aus der Ebene vom Rhodium-Atom weg verschoben. Im Unterschied zur Struktur von **1a**<sup>3a)</sup> ist die C—Cl-Bindung des nicht coplanaren C-Atoms nicht deutlich länger als die anderen C—Cl-Bindungen.

In **4a** (Abb. 2) sind die Abweichungen von der Planarität<sup>6)</sup> im Fünfring bis maximal 3 pm nach beiden Seiten gering. In **5a** (Abb. 3) sind die drei schwefeltragenden C-Atome etwas weiter vom Mangan entfernt, so daß eine geringfügige Faltung des Fünfrings entlang der Achse C13—C15 zu beobachten ist.

Die Phenylringe stehen sowohl in **2b**, **4a** als auch in **5a** senkrecht auf der Ebene des Cyclopentadienylrings<sup>6)</sup>. Sie

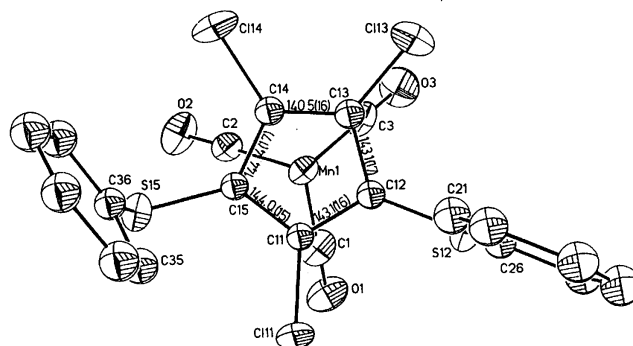


Abb. 2. Kristallstruktur von **4a**, thermische Ellipsoide bei 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome weggelassen. Abstände (in pm) von Mn1: C11 213.9(12); C12 214.0(12); C13 216.3(12); C14 214.1(13); C15 214.1(11)

Tab. 1. Kristallographische Angaben zu den Strukturuntersuchungen<sup>10)</sup>

	<b>2b</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>5a</b>
Molekülformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{RhS}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{MnO}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{MnO}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{MnO}_3\text{S}_3$
Molmasse	522.11	523.72	399.57	597.43
Kristallgröße (mm)	.55x.38x.20	.4x.45x.15	.35x.30x.10	.35x.32x.10
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$C2/c$
a (pm)	847.5(3)	772.1(8)	1246.3(8)	2299.1(6)
b	1555.4(5)	792.9(9)	954.8(3)	775.0(3)
c	1742.1(5)	3658.8(21)	1391.9(8)	2941.9(3)
$\alpha$ (°)	112.89(2)			
$\beta$	102.81(2)	95.28(7)	113.63(4)	95.13(3)
$\gamma$	98.47(2)			
V (pm <sup>3</sup> )	1.992(1)	2.245(3)	1.517(1)	5.221(3)
Z	4	4	4	8
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ )	14.87	11.30	16.31	9.49
Absorptionskorr.	E1	-	E1	E1
min. Transm.	.145		.229	.072
max. Transm.	.194		.275	.088
gemessene Reflexe	6765	3836	2588	3658

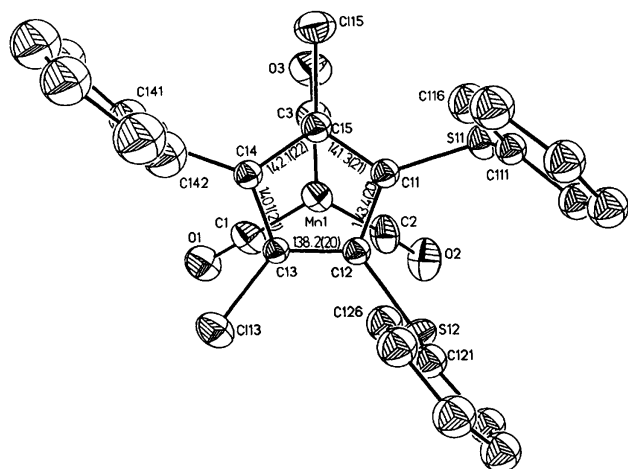


Abb. 3. Kristallstruktur von **5a**, thermische Ellipsoide bei 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome weggelassen. Abstände (in pm) von Mn1: C11 214.5(14); C12 213.8(14); C13 212.7(14); C14 214.4(15); C15 210.4(14)

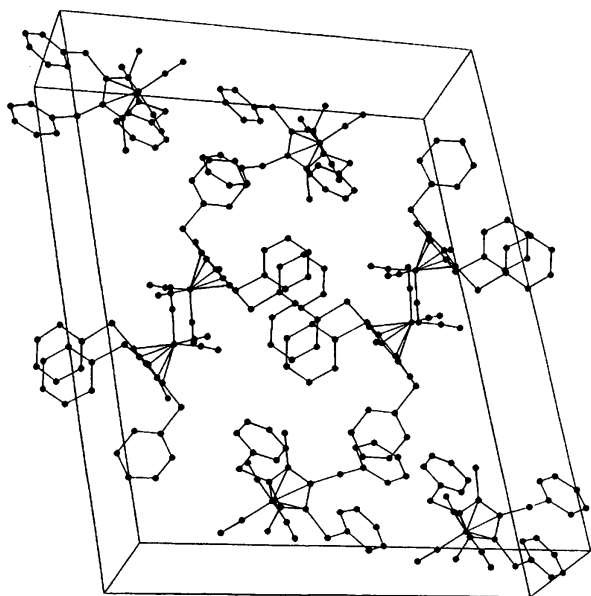


Abb. 4. Projektion der Einheitszelle von **5a**

sind bei **5a** im Unterschied zu **4a** allerdings parallel zueinander ausgerichtet. Wie man aus der Projektion der ganzen Einheitszelle entnehmen kann (Abb. 4), stehen wegen deren Zentrosymmetrie eine Vielzahl von Ringen zueinander parallel.

In der Bis(methylthio)-Verbindung **4b** orientieren sich die Methylgruppen ebenfalls so, daß die Ebenen C(Ring)–S–C(Methyl) nahezu senkrecht zur Ebene des Fünfrings stehen (Abb. 5).

In Tab. 2 sind alle relevanten Strukturmerkmale von **2b**, **4a**, **4b** und **5a** zusammengestellt und in Vergleich mit der von uns schon früher beschriebenen<sup>5)</sup> Pentakis(methylthio)-Verbindung  $[\text{C}_5(\text{SMe})_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**6**) gesetzt. Im Rahmen der Standardabweichungen sind die gemittelten Bindungslängen am Cyclopentadienylliganden in allen fünf Verbindungen gleich. Betrachtet man die individuellen C–C-Abstände

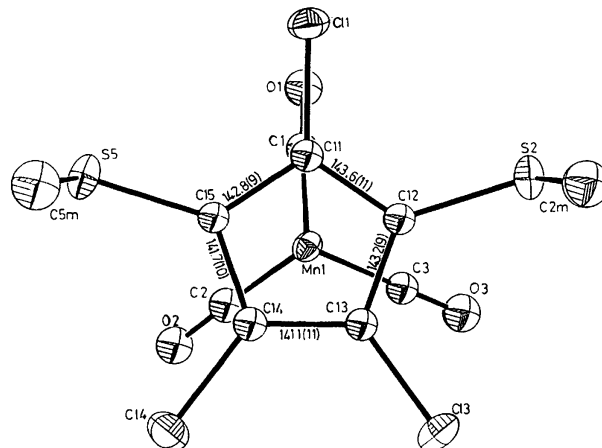


Abb. 5. Kristallstruktur von **4b**, thermische Ellipsoide bei 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome weggelassen. Abstände (in pm) der Ringatome von Mn1: C11 215.1(8); C12 214.7(8); C13 213.8(9); C14 214.4(9); C15 216.1(8)

der planaren Fünfringe in **4a**, **4b** und **5a**, so ist zwar eine gewisse Streubreite von 138 (C12–C13 in **5a**) bis 144.4 pm (C14–C15 in **4a**) zu beobachten, systematische Zusammenhänge zwischen Substituentenmuster und Bindungslängen lassen sich aber nicht erkennen. Aus der relativen Orientierung der Mn–CO-Vektoren bezüglich des Fünfrings erkennt man, daß jeweils zwei Vektoren in etwa coplanar mit C–Cl-Vektoren am Ring sind. Die Projektion des dritten Vektors „halbiert“ eine C–C-Bindung. Wie schon bei substituierten  $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Derivaten beschrieben ( $\text{M} = \text{Co}^{3e}$ ,  $\text{Rh}^{3e}$ ), ist auch in **4a** und **5a** die so „halbierte“ Bindung die relativ längste der fünf C–C-Bindungen, nicht jedoch in **4b**. Für die Verbindungen  $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{COD})$  ließen sich zwei grundsätzliche Strukturtypen unterscheiden, je nachdem ob ein Vektor C–R des Fünfrings senkrecht oder parallel zu den Doppelbindungen des COD-Liganden steht<sup>7)</sup>. Unsere Rhodiumverbindung **2b** ist bezüglich des Phenylthio-Substituenten vom letzten Typ („Typ IIa“). Komplexe vom Typ IIa sollen besonders aktive Katalysatoren für die Pyridinsynthese sein<sup>7)</sup>. Ob sich die Befunde von Cobalt-Komplexen auf unsere doch sehr modifizierten Rhodiumsysteme übertragen lassen, muß noch geklärt werden.

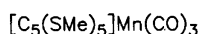
Tab. 2. Ausgewählte Strukturmerkmale von **2b**, **4a**, **4b**, **5a** und **6**

	$D(\text{M}-\text{C}_{\text{cp}})$	$D(\text{C}-\text{C}_{\text{cp}})$	$D(\text{C}_{\text{cp}}-\text{Cl})$	$D(\text{C}_{\text{cp}}-\text{S})$	$D(\text{S}-\text{C}_R)$
<b>2b</b> (I)	226.2(6)	143.0(10)	171.0(7)	174.4(7)	180.7(7)
<b>2b</b> (II)	226.1(7)	142.7(10)	170.8(7)	175.9(4)	180.2(6)
<b>4a</b>	214.2(13)	143.0(17)	171.0(13)	176.1(11)	176.7(12)
<b>4b</b>	214.8(9)	143.1(11)	171.3(8)	174.8(8)	179.1(12)
<b>5a</b>	213.2(15)	141.0(22)	172.6(16)	176.4(16)	178.3(18)
<b>6</b> *)	214.7(9)	142.7(12)	176.5(9)	176.5(9)	177.4(12)
	$R(\text{E}_{\text{cp}}-\text{C}_{\text{cp}})$	$R(\text{E}_{\text{cp}}-\text{Cl})$	$R(\text{E}_{\text{cp}}-\text{S})$	$R(\text{E}_{\text{cp}}-\text{C}_R)$	$R(\text{E}_{\text{cp}}-\text{H})$
<b>2b</b> (I)	0.0/8.1	-17.2/4.8	-10.5	-189.3	192.3
<b>2b</b> (II)	-0.1/8.8	-20.2/2.6	-21.9	-199.4	192.7
<b>4a</b>	-1.4/1.6	-18.3/-14.3	-8.2/2.5	-175.2	176.6
<b>4b</b>	-1.4/1.3	-17.0/-12.6	-5.7/4.2	-181.0/-168.9	177.0
<b>5a</b>	-0.3/0.2	-16.7/-12.1	-9.3/-1.7	-185.8/-177.5	176.2
<b>6</b> *)	-0.4/0.3	-19.8/18.1	-179.3/122.6	178.3	

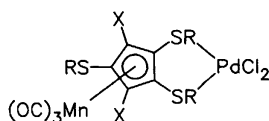
$D(\text{C}_{\text{cp}}-\text{X})$ : mittlerer Abstand der Atome X von einem Cyclopentadienyl-C-Atom. –  $D(\text{S}-\text{C}_R)$ : mittlerer Abstand der Schwefelatome von ihren Substituenten. –  $R(\text{E}_{\text{cp}}-\text{X})$ : Abstandsbereich der Atome X von der Cyclopentadienylringebene<sup>6)</sup>.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Komplexe mit Halogen- und Alkylthio/Arylthio-substituierten Cyclopentadienylliganden hinsichtlich ihrer gemittelten Bindungsparameter sehr ähnlich sind. Rhodium-Komplexe dieses Typs scheinen als grundlegende Eigenart die deutliche Verschiebung eines C-Atoms aus der Ringebene zu haben, während bei den Manganderivaten nur bei **5a** durch die Faltung eine systematische Abweichung von der Planarität auftritt. Phenylthio-Substituenten zeigen eine nahezu orthogonale Einstellung der Phenylringe zur Ebene des Fünfrings. Künftige Untersuchungen werden deshalb auch Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen zum Gegenstand haben.

Da Thioether eher zu den „schwachen Liganden“ gehören, versuchten wir, das Komplexbildungsverhalten unserer Systeme zunächst an den zur Chelatbildung befähigten Komplexen **5** und **6** zu untersuchen. In der Tat reagieren **5a**, **5b**, **5c** und **6** mit  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  zu den Chelatkomplexen **7a–d**, die in sauberer analysenreiner Form anfallen und in einem Fall durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten<sup>8)</sup>.



6



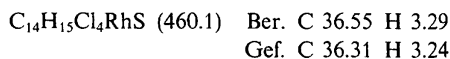
7	X	R
a	Cl	Me
b	Cl	Ph
c	Cl	Bu
d	SMe	Me

Herrn Prof. Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und die Unterstützung mit Institutsmitteln.

## Experimenteller Teil

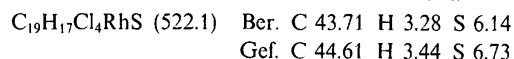
Alle Reaktionen wurden unter  $\text{N}_2$  in Schlenk-Rohren mit  $\text{N}_2$ -gesättigten und nach Standardverfahren getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.  $(\text{C}_5\text{Cl}_3)\text{Rh}(\text{COD})$  (**1a**) und  $(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**1b**) wurden nach Literaturvorschrift<sup>9)</sup> hergestellt. Alle verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Butyllithium-Lösung war 1.6 M, als Kieselgel wurde Kieselgel 60 von Merck verwendet. NMR-Spektren wurden an einem JEOL FX-90-Gerät (90 MHz) aufgenommen.

*(1,5-Cyclooctadien)[tetrachlor(methylthio)cyclopentadienyl]rhodium* (**2a**): Eine Lösung von 510 mg **1a** (1.14 mmol) in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 0.71 ml Butyllithium-Lösung (1.14 mmol) wird 15 min bei dieser Temp. gerührt und dann mit 0.1 ml  $\text{Me}_2\text{S}_2$  (1.14 mmol) versetzt. Es wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird zweimal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingeeengt und an Kieselgel ( $5 \times 2$  cm) chromatographiert. Das Eluat mit Hexan wird zur Trockene gebracht, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt. Ausb. 150 mg (28%), Schmp.  $50^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.68$  m (HC=), 1.79 m ( $\text{H}_2\text{C}$ ), 2.04 s ( $\text{SCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 79.5$  d ( $^1J_{\text{RhC}} = 14$  Hz, HC=), 32.1 s ( $\text{H}_2\text{C}$ ), 99.4, 96.3 d ( $^1J_{\text{RhC}} = 4.5$  Hz,  $\text{C}_5\text{R}_5$ ), 21.7 s ( $\text{SCH}_3$ ).



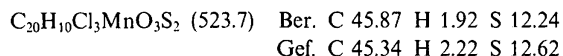
*(1,5-Cyclooctadien)[tetrachlor(phenylthio)cyclopentadienyl]rhodium* (**2b**): Eine Lösung von 450 mg **1a** (1.00 mmol) in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt, mit 0.63 ml Butyllithiumlösung (1.00 mmol) und dann 0.22 g  $\text{Ph}_2\text{S}_2$  (1.00 mmol) versetzt und langsam bis

auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt. Bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei ein schwarzes Öl zurückbleibt. Dieses wird mit dreimal je 15 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird dann bis auf 5 ml eingeeengt und anschließend an Kieselgel ( $5 \times 2$  cm) chromatographiert. Das Eluat mit Hexan wird bis auf ungefähr 1 ml eingeeengt und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Es bilden sich kleine gelbe Kristalle. Ausb. 100 mg (19%). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 79.1$  d ( $^1J_{\text{RhC}} = 14$  Hz, HC=), 32.0 s ( $\text{H}_2\text{C}$ ), 100.2 d ( $^1J_{\text{RhC}} = 4.5$  Hz), 97.8 d ( $^1J_{\text{RhC}} = 3.6$  Hz), 90.7 d ( $^1J_{\text{RhC}} = 4.4$  Hz,  $\text{C}_5\text{R}_5$ ).



*Tricarbonyl[(butylthio)tetrachlorcyclopentadienyl]mangan* (**3b**): Eine Lösung von 550 mg **1b** (1.30 mmol) in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 0.81 ml Butyllithium-Lösung (1.30 mmol) versetzt. Nach kurzem Rühren werden 0.26 ml  $n\text{Bu}_2\text{S}_2$  (1.37 mmol) zugegeben, und langsam wird auf Raumtemp. erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, das zurückbleibende Öl dann dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bis auf 5 ml eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel ( $5 \times 2$  cm, Eluens Hexan) liefert nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein grünelbes Öl als Rückstand. Ausb. 395 mg, mit  $n\text{Bu}_2\text{S}_2$  verunreinigtes Produkt. — IR (Hexan): 2041, 1969  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{R}_5) = 104.3, 95.9, 85.7$ .

*Tricarbonyl[trichlorbis(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan* (**4a**): Aus 1.14 g **1b** (2.7 mmol) in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , 1.69 ml Butyllithiumlösung (2.7 mmol) und 585 mg  $\text{Ph}_2\text{S}_2$  (2.7 mmol) wird nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Extraktion mit Hexan wie beschrieben<sup>9)</sup> **3a** in unreiner Form erhalten. Das Rohprodukt wird in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen, die Lösung auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 1.69 ml Butyllithiumlösung (2.7 mmol) versetzt. Nach 5 min werden 585 mg  $\text{Ph}_2\text{S}_2$  (2.7 mmol) zugegeben, und während 3 d wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand fünfmal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 5 ml eingeeengt und an Kieselgel chromatographiert ( $8 \times 2$  cm). Mit Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1:1) wird eine orange Lösung erhalten, die zur Trockene gebracht wird. Anschließend wird aus 25 ml Hexan umkristallisiert. Ausb. 300 mg (21%, bezogen auf **1b**), Schmp.  $113-114^\circ\text{C}$ . — IR (Hexan): 2046  $\text{cm}^{-1}$ , 2035, 1981, 1945 ( $\nu\text{CO}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{R}_5) = 114.5, 105.1, 86.9$ .



*[Bis(butylthio)trichlorcyclopentadienyl]tricarbonylmangan* (**4c**): Man gibt zu einer Lösung von 640 mg **3b** (ca. 1.49 mmol) in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-60^\circ\text{C}$  0.93 ml Butyllithium-Lösung (1.49 mmol), rührt 10 min und versetzt dann mit 0.30 ml  $\text{Bu}_2\text{S}_2$ . Es wird während ca. 12 h auf Raumtemp. gebracht und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 15 ml Hexan ausgeführt. Der Extrakt wird eingeeengt und an Kieselgel ( $5 \times 2$  cm, Eluens Hexan) chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein oranges Öl, welches lt.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mit  $\text{Bu}_2\text{S}_2$  verunreinigt ist. Ausb. 590 mg ( $\leq 82\%$ ). — IR (Hexan): 2044  $\text{cm}^{-1}$ , 1977, 1942 ( $\nu\text{CO}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{R}_5) = 112.9, 104.6, 88.1$ .

*Tricarbonyl[dichlortris(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan* (**5a**): 300 mg **4a** (0.57 mmol) in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden bei  $-60^\circ\text{C}$  mit 0.36 ml Butyllithiumlösung versetzt. Nach 10 min Rühren werden 125 mg  $\text{Ph}_2\text{S}_2$  (0.57 mmol) zugegeben. Nach weiteren 30 min wird auf Raumtemp. gebracht, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der gelbbraune Rückstand wird mit zunächst 20 ml Hexan, dann 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan (1:1) extrahiert. Nach Einengen der Extrakte bis zur Trockene wird an Kieselgel [ $8 \times 2$  cm, Eluens Hexan/

Et<sub>2</sub>O (10:1)] chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockene gebracht, der Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert und der Extrakt auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es bilden sich gelbe Kristalle. Ausb. 220 mg (64%), Schmp.  $113-114^{\circ}\text{C}$ . — IR (Hexan):  $2043, 1979\text{ cm}^{-1}$  (vCO). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{R}_5) = 115.7, 94.8, 90.0$ .

*Tricarbonyl[tris(butylthio)dichlorcyclopentadienyl]mangan (5b)*: 500 mg **4c** (1.03 mmol) werden in 15 ml Et<sub>2</sub>O bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit 0.64 ml Butyllithium-Lösung (1.03 mmol) und 0.64 ml  $n\text{Bu}_2\text{S}_2$  (1.03 mmol) zur Umsetzung gebracht. Es wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende orangebraune Öl wird auf eine Kieselgelsäule ( $5 \times 2\text{ cm}$ ) aufgebracht. Nach Elution mit Hexan wird das Eluat i. Vak. eingeeengt, wobei ein braunes Öl zurückbleibt. Ausb. etwa 100 mg, lt.  $^{13}\text{C}$ -NMR noch mit  $\text{Bu}_2\text{S}_2$  verunreinigt. — IR (Hexan):  $2035, 1964\text{ cm}^{-1}$  (vCO). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{R}_5) = 113.1, 97.2, 89.8$ .

*Tricarbonyl[dichlortris(methylthio)cyclopentadienyl][palladium-(II)dichlorid]mangan*: Eine Lösung von 100 mg **5c** (0.25 mmol) in 10 ml Benzol wird zu 100 mg  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ , ebenfalls in 10 ml Benzol gelöst, getropft. Nach 24 h wird der entstandene Niederschlag isoliert, mit 10 ml Hexan gewaschen und aus 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /

15 ml Hexan umkristallisiert. Schmp.  $180^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $2051\text{ cm}^{-1}$ , 1984 (vCO). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta(\text{SCH}_3) = 3.07$  (6H), 2.49 (3H).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_4\text{MnO}_3\text{PdS}_3$  (588.5) Ber. C 22.45 H 1.54 S 16.34  
Gef. C 23.76 H 2.10 S 16.34

*Tricarbonyl[dichlortris(phenylthio)cyclopentadienyl][palladium-(II)dichlorid]mangan*: Die Lösung von 60 mg **5a** (0.10 mmol) in 15 ml Toluol wird mit einer Lösung von 50 mg  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  in 10 ml Toluol versetzt. Nach 14 d Rühren wird der entstandene Niederschlag isoliert, mit 10 ml Hexan gewaschen und aus Aceton/Hexan umkristallisiert. Schmp.  $180^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $2051\text{ cm}^{-1}$ , 1989 (vCO).

$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{MnO}_3\text{PdS}_3$  (774.8) Ber. C 40.31 H 1.95 S 12.41  
Gef. C 39.12 H 2.60 S 12.57

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in **4a**

	x	y	z	U
Mn(1)	45(2)	4284(2)	3790(1)	58(1)*
C(1)	-2053(19)	3270(19)	3776(4)	74(6)*
O(1)	-3371(12)	2579(13)	3767(3)	106(5)*
C(2)	-400(16)	5570(16)	4180(3)	74(5)*
O(2)	-686(13)	6356(14)	4428(3)	108(5)*
C(3)	-814(20)	5897(20)	3464(4)	85(6)*
O(3)	-1325(16)	6827(14)	3245(3)	128(6)*
C(11)	1379(15)	1930(14)	3825(3)	52(3)
C(12)	1464(14)	2631(14)	3466(3)	54(3)
C(13)	2409(15)	4180(15)	3515(3)	55(3)
C(14)	2815(16)	4458(16)	3892(3)	64(3)
C(15)	2187(14)	3063(14)	4097(3)	51(3)
Cl(11)	598(5)	-27(4)	3912(1)	73(1)*
S(12)	634(5)	1689(5)	3050(1)	74(1)*
C(21)	4023(17)	397(16)	3123(3)	71(4)
C(22)	5390(18)	-558(16)	3003(3)	75(4)
C(23)	5061(21)	-1449(19)	2683(4)	90(5)
C(24)	3494(19)	-1387(18)	2495(4)	88(5)
C(25)	2164(18)	-448(16)	2612(3)	76(4)
C(26)	2427(15)	465(15)	2927(3)	54(3)
Cl(13)	3033(6)	5414(5)	3167(1)	102(2)*
Cl(14)	4083(5)	6065(5)	4082(1)	96(2)*
S(15)	2502(4)	2757(5)	4575(1)	66(1)*
C(31)	6070(18)	2789(18)	4774(3)	79(4)
C(32)	7743(20)	2129(19)	4807(4)	91(5)
C(33)	7931(18)	538(18)	4675(3)	75(4)
C(34)	6631(18)	-397(19)	4517(4)	86(4)
C(35)	4944(19)	333(16)	4484(3)	77(4)
C(36)	4593(15)	1886(14)	4609(3)	57(3)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in **4b**

	x	y	z	U
Mn(1)	2655(1)	6502(1)	5914(1)	42(1)*
C(11)	3328(6)	7363(8)	7472(6)	43(2)
C(12)	2855(6)	5994(8)	7479(6)	42(2)
C(13)	1636(6)	6087(8)	6806(6)	41(2)
C(14)	1392(6)	7456(8)	6393(6)	45(2)
C(15)	2453(6)	8283(8)	6785(6)	40(2)
Cl(1)	4742(2)	7847(2)	8228(2)	60(1)*
S(2)	3611(2)	4526(2)	8171(2)	56(1)*
C(2m)	3251(8)	4573(11)	9294(7)	76(3)
Cl(3)	623(2)	4810(2)	6647(2)	67(1)*
Cl(4)	27(2)	8119(3)	5638(2)	73(1)*
S(5)	2594(2)	10057(2)	6548(2)	61(1)*
C(5m)	2079(8)	10843(11)	7451(7)	86(3)
C(1)	4031(7)	6664(9)	5828(6)	53(2)
O(1)	4958(5)	6711(7)	5798(5)	77(2)
C(2)	1905(7)	7108(9)	4625(7)	59(2)
O(2)	1363(5)	7528(7)	3765(5)	75(2)
C(3)	2557(7)	4742(9)	5504(7)	53(2)
O(3)	2508(5)	3568(7)	5248(5)	76(2)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in **2b**

	x	y	z	U
Rh(1)	240(1)	2352(1)	252(1)	38(1)*
C(1)	-1942(7)	2715(4)	-488(4)	43(1)
C(2)	-2505(7)	1793(4)	-512(4)	44(1)
C(3)	-2352(7)	1902(4)	367(4)	44(1)
C(4)	-1684(7)	2888(4)	935(4)	45(1)
C(5)	-1322(7)	3384(4)	427(4)	47(1)
S(1)	-2003(2)	2964(1)	-1386(1)	58(1)*
C(31)	-4330(9)	4030(5)	-1127(4)	65(2)
C(32)	-5909(10)	4195(6)	-1273(5)	81(2)
C(33)	-7222(11)	3459(6)	-1922(5)	85(2)
C(34)	-7014(10)	2564(6)	-2403(5)	85(2)
C(35)	-5398(9)	2419(5)	-2251(5)	71(2)
C(36)	-4068(7)	3165(4)	-1601(4)	51(1)
Cl(2)	-3470(2)	733(1)	-1426(1)	68(1)*
Cl(3)	-3020(2)	1010(1)	644(1)	68(1)*
Cl(4)	-1415(2)	3417(1)	2039(1)	72(1)*
Cl(5)	-563(2)	4613(1)	833(1)	66(1)*
C(11)	2622(10)	3138(6)	390(5)	81(2)
C(12)	2564(9)	3220(5)	1186(5)	74(2)
C(13)	3370(11)	2639(6)	1657(6)	98(3)
C(14)	2953(9)	1602(5)	1094(5)	77(2)
C(15)	1308(8)	1247(5)	376(4)	61(2)
C(16)	1139(9)	1175(5)	-428(5)	67(2)
C(17)	2565(11)	1509(6)	-726(6)	100(3)
C(18)	3556(11)	2458(6)	-172(6)	96(3)
Rh(2)	215(1)	8111(1)	5568(1)	37(1)*
C(6)	1861(7)	7137(4)	5522(3)	42(1)
C(7)	2907(7)	8103(4)	6109(3)	42(1)
C(8)	2889(7)	8633(4)	5615(4)	46(1)
C(9)	1933(7)	7993(4)	4722(3)	44(1)
C(10)	1360(7)	7052(4)	4654(3)	41(1)
Cl(6)	1610(2)	6209(1)	5814(1)	61(1)*
Cl(7)	3992(2)	8494(1)	7181(1)	71(1)*
Cl(8)	3989(2)	9804(1)	5979(1)	70(1)*
Cl(9)	1797(2)	8298(1)	3870(1)	65(1)*
S(2)	383(2)	5973(1)	3694(1)	54(1)*
C(41)	3222(8)	5903(5)	3172(4)	63(2)
C(42)	4687(9)	5629(5)	3121(5)	73(2)
C(43)	5126(9)	4984(5)	3446(5)	72(2)
C(44)	4117(9)	4632(5)	3818(5)	71(2)
C(45)	2667(9)	4915(5)	3883(4)	65(2)
C(46)	2228(7)	5558(4)	3570(4)	45(1)
C(21)	-855(8)	7971(4)	6509(4)	60(2)
C(22)	-1997(8)	7405(5)	5689(4)	58(2)
C(23)	-3565(9)	7696(5)	5345(5)	71(2)
C(24)	-3267(9)	8246(5)	4824(5)	71(2)
C(25)	-1456(8)	8825(4)	5122(4)	55(1)
C(26)	-513(8)	9423(5)	5967(4)	57(2)
C(27)	-1187(10)	9641(5)	6760(5)	75(2)
C(28)	-917(10)	8958(5)	7159(5)	77(2)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in **5a**

	x	y	z	U
Mn(1)	1980(1)	4608(3)	4188(1)	70(1)*
C(11)	1099(6)	4827(18)	3886(5)	58(5)
C(12)	1143(6)	3424(19)	4206(5)	55(4)
C(13)	1535(6)	2226(18)	4066(5)	50(4)
C(14)	1756(6)	2755(19)	3660(5)	57(5)
C(15)	1481(7)	4366(21)	3556(5)	67(5)
S(11)	633(2)	6622(6)	3888(2)	77(2)*
C(112)	-509(7)	5684(21)	3908(6)	82(6)
C(113)	-1046(8)	4981(22)	3713(6)	94(6)
C(114)	-1066(8)	4245(22)	3301(6)	90(6)
C(115)	-604(8)	4163(23)	3050(7)	105(7)
C(116)	-74(8)	4922(22)	3234(6)	96(6)
C(111)	-38(6)	5650(19)	3652(5)	61(5)
S(12)	745(2)	3291(6)	4701(2)	78(2)*
C(122)	-313(7)	1910(21)	4775(6)	82(6)
C(123)	-797(8)	963(22)	4601(6)	94(6)
C(124)	-836(7)	197(23)	4182(6)	96(6)
C(125)	-425(7)	419(21)	3894(6)	84(6)
C(126)	80(7)	1322(20)	4053(5)	75(5)
C(121)	125(7)	2077(20)	4475(5)	74(5)
Cl(13)	1693(2)	253(6)	4315(2)	98(2)*
S(14)	2239(2)	1688(7)	3331(2)	101(3)*
C(142)	1203(8)	203(26)	2986(7)	122(7)
C(143)	828(10)	-721(28)	2664(7)	141(8)
C(144)	1052(8)	-1221(28)	2277(7)	130(8)
C(145)	1592(10)	-660(29)	2218(8)	144(8)
C(146)	1964(9)	246(26)	2517(7)	124(7)
C(141)	1748(7)	661(23)	2923(6)	89(6)
Cl(15)	1546(2)	5496(7)	3056(2)	108(2)*
C(1)	2596(8)	3496(26)	4437(7)	86(10)*
O(1)	3000(6)	2706(19)	4592(5)	113(7)*
C(2)	1916(7)	5856(22)	4691(6)	96(9)*
O(2)	1879(6)	6591(20)	5025(6)	120(8)*
C(3)	2427(7)	6239(23)	3958(6)	95(8)*
O(3)	2698(5)	7254(17)	3788(5)	131(7)*

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

*Tricarbonyl[tris(butylthio)dichlorocyclopentadienyl][palladium-(II)dichlorid]mangan*: Eine Lösung von 100 mg (unreinem) **5b** in 10 ml Benzol wird mit ungefähr 100 mg  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Hexan gewaschen und aus 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/40$  ml Hexan umkristallisiert. Ausb. 50 mg (37%), Schmp. 154–156°C (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2049  $\text{cm}^{-1}$ , 1982 (vCO).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Cl}_4\text{MnO}_3\text{PdS}_3$  (714.8) Ber. C 33.61 H 3.81 S 13.46  
Gef. C 32.60 H 3.29 S 12.88

*Tricarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl][palladium-(II)dichlorid]mangan*: Eine Lösung von 60 mg  $[\text{C}_5(\text{SMe})_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**6**) (0.14 mmol) in 5 ml Benzol wird mit einer Lösung von 115 mg  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  (0.28 mmol) in 5 ml Benzol versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Hexan gewaschen und

aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  umkristallisiert. Schmp. 170°C (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2040  $\text{cm}^{-1}$ , 1972 (vCO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta(\text{SCH}_3) = 3.09$  (6H), 2.59 (9H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{MnO}_3\text{PdS}_5$  (611.8) Ber. C 25.52 H 2.46 S 26.20  
Gef. C 25.78 H 2.88 S 23.13

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 56282-20-3 / **1b**: 56282-22-5 / **2a**: 118538-48-0 / **2b**: 118538-45-7 / **3b**: 118538-49-1 / **4a**: 118538-46-8 / **4b**: 114928-66-4 / **4c**: 118538-50-4 / **5a**: 118538-47-9 / **5b**: 118538-51-5 / **5c**: 114928-67-5 / **6**: 114944-19-3 / **7a**: 118538-52-6 / **7b**: 118538-53-7 / **7c**: 118538-54-8 / **7d**: 118538-55-9 /  $\text{Me}_2\text{S}_2$ : 624-92-0 /  $\text{Ph}_2\text{S}_2$ : 882-33-7 /  $n\text{Bu}_2\text{S}_2$ : 629-45-8

<sup>1)</sup> III. Mitteilung: K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **348** (1988) C12.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. G. M. Sheldrick, *Computing in Crystallography*, Delft Univ. Press, Delft 1978.

<sup>3a)</sup> V. W. Day, K. J. Reimer, A. Shaver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 403. — <sup>3b)</sup> D. L. DuBois, L. W. Eigenbrot, jr., A. Miedaner, J. C. Smart, R. C. Haltiwanger, *Organometallics* **5** (1986) 1405. — <sup>3c)</sup> D. L. Lichtenberger, C. H. Blevins II, R. P. Ortega, *Organometallics* **3** (1984) 1614. — <sup>3d)</sup> M. Arthurs, H. Karodia, M. Sedgwick, D. A. Morton-Blake, C. J. Cardin, H. Parge, *J. Organomet. Chem.* **291** (1985) 231. — <sup>3e)</sup> J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. C. Atwood, M. D. Rausch, *Organometallics* **5** (1986) 1635.

<sup>4)</sup> K. Sünkel, D. Motz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 799.

<sup>5)</sup> K. Sünkel, D. Motz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 939.

<sup>6)</sup> Ebenengleichungen (in Kristallkoordinaten) und Zwischenebenenwinkel:

**2b**: E1 (C1–C4):  $8.283x - 5.123y - 0.886z + 2.9507 = 0$   
E2 (C7–C10):  $8.219x - 4.665y - 5.390z + 4.6810 = 0$   
E3 (C31–C36):  $-2.536x - 9.672y + 16.486z + 4.6704 = 0$   
E4 (C41–C46):  $1.448x + 6.062y + 9.848z - 7.1670 = 0$   
Winkel E1/E3: 95.7°; E2/E4: 93.8°.

**4a**: E5 (C11–C15):  $6.781x - 3.791y - 4.964z + 1.7087 = 0$   
E6 (C21–C26):  $2.638x + 6.241y - 20.148z + 4.9720 = 0$   
E7 (C31–C36):  $1.899x + 3.026y - 33.325z + 13.9090 = 0$   
Winkel E5/E6: 92.4°; E5/E7: 85.1°; E6/E7: 32.3°.

**4b**: E8 (C11–C15):  $-7.093x + 2.694y + 13.024z - 9.3408 = 0$   
**5a**: E9 (C11–C15):  $16.190x + 3.656y + 13.697z - 8.8648 = 0$   
E10 (C11–C16):  $7.218x - 6.624y + 11.287z - 4.1058 = 0$   
E11 (C121–C126):  $-5.328x + 6.818y - 11.553z + 0.3512 = 0$   
E12 (C131–C136):  $7.218x - 6.624y + 11.287z - 4.1058 = 0$   
Winkel: E9/E10: 88.2°; E9/E11: 84.7°; E9/E12: 87.9°; E10/E11: 169.6°; E10/E12: 175.1°; E11/E12: 5.6°.

<sup>7)</sup> H. Bönemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 248.

<sup>8)</sup> K. Sünkel, D. Steiner, unveröffentlicht.

<sup>9)</sup> K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Synth.* **20** (1980) 190.

<sup>10)</sup> Syntex P<sub>2</sub>-Diffraktometer; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator;  $\omega$ -scan; Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  gelten als beobachtet; Strukturlösung mit Programm SHELXTL 4.1. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53393, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[290/88]