

# Chemische Berichte

## Inhalt

## Contents

### A

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

- Seth, N., Gupta, V. D., Nöth\*, H., Thomann, M. 1523 Synthese und Molekülstruktur von Zinn(IV)-1-pyrrolcarbodithioaten ▶ Synthesis and Molecular Structure of Tin(IV) 1-Pyrrolocarbodithioates
- Walthert\*, D., Ritter, U., Kempe, R., Sieler, J., Undeutsch, B. 1529 ▶ CO<sub>2</sub>-Aktivierung an Übergangsmetallzentren: Simulation enzymatischer CO<sub>2</sub>-Fixierungs- und Transferreaktionen durch elektronenreiche (Diazadien)magnesium- und -mangan-Komplexe Activation of CO<sub>2</sub> at Transition-Metal Centres: Simulation of Enzymatic CO<sub>2</sub> Fixation and Transfer Reactions by Electron-Rich (Diazadiene)magnesium and -manganese Complexes
- Haas\*, A., Kasprowski, J., Pryka, M. 1537 ▶ Neue Wege zum Aufbau von Te–N-Bindungen – Synthese, Struktur und Eigenschaften von Cl<sub>6</sub>Te<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S New Routes for the Formation of Te–N Bonds – Synthesis, Structure, and Properties of Cl<sub>6</sub>Te<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S
- Drieß\*, M., Pritzkow, H., Winkler, U. 1541 ▶ Synthese und Struktur von neuen Germanium-Phosphor-Heterocyclen mit einem Ge<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ringgerüst Synthesis and Structure of New Germanium-Phosphorus Heterocycles Containing a Ge<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Framework
- Uhl\*, W., Layh, M., Becker\*, G., Klinkhammer, K. W., Hildenbrand, T. 1547 ▶ Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]galliumbromid und monomeres {Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium}[tris(trimethylsilyl)silyl]tellurid [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Ga–Te–Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium Bromide and Monomeric {Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium} [Tris(trimethylsilyl)silyl]telluride [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Ga–Te–Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- Weber\*, L., Kirchhoff, R., Stammeler, H.-G., Neumann, B. 1553 ▶ Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XXVII. – Synthese und Struktur des Diphosphirans (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe–P–C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–PH[Cr(CO)<sub>3</sub>] Transition-Metal-Substituted Diphosphenes, XXVII. – Synthesis and Structure of the Diphosphirane (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe–P–C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–PH[Cr(CO)<sub>3</sub>]
- Maringgele, W., Seebold, U., Meller\*, A., Dielkus, S., Pohl, E., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M., 1559 ▶ Polycyclische Verbindungen aus 2,5-Norbornadien, Isopropylbenzol und Dehalogenierungs-Produkten von Dihalogeno-(diorganylamino)boranen. Reaktion von Bis(diisopropylamino)phenylboran mit NaK-Legierung und Difluor(diisopropylamino)boran Polycyclic Compounds from 2,5-Norbornadiene, Isopropylbenzene, and Dehalogenation Products of Dihalogeno(diorganylamino)boranes. Reaction of Bis(diisopropylamino)phenylborane with Na/K Alloy and Difluoro(diisopropylamino)borane
- Hummel\*, H.-U., Fischer, E., Fischer, T., Groß, D., Franke, A., Dietzsch, W. 1565 ▶ Synthesen, Strukturen und thermische Abbaureaktionen von Ti<sup>IV</sup>-, Pb<sup>II</sup>- und Se<sup>IV</sup>-Komplexen mit 2,2-Dicyanethylen-1,1-diselenolat Preparation, Structures, and Thermal Decomposition Reactions of Complexes Consisting of Ti<sup>IV</sup>, Pb<sup>II</sup>, and Se<sup>IV</sup> and 2,2-Dicyanoethylene-1,1-diselenolate
- Stegmair, C. M., Ullrich, W., Schütt, W., Kiprof, P., Kreißl\*, F. R. 1571 ▶ Synthese von 3H-1,2,3,4-Triazametallol-Komplexen durch Addition von Azidoameisensäure-methylester an die Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung Cyclopentadienyl-substituierter Carbin-Komplexe von Molybdän und Wolfram Synthesis of 3H-1,2,3,4-Triazametallol Complexes by the Addition of Methyl Azidoformate to the Metal–Carbon Triple Bond of Cyclopentadienyl-Substituted Carbyne Complexes of Molybdenum and Tungsten
- Gregorzik, R., Wirbser, J., Vahrenkamp\*, H. 1575 ▶ Zink-Komplexe von Tris(2-pyridyl)phosphan und Tris(2-pyridyl)arsan Zinc Complexes of Tris(2-pyridyl)phosphane and Tris(2-pyridyl)arsane
- Mayr\*, A., Bastos, C. M., Daubenspeck, N., McDermott, G. A. 1583 Formale Kupplung zweier Alkylidyn-Liganden an einem Metallzentrum ▶ Formal Coupling of Two Alkylidyne Ligands on a Metal Center
- Herberich\*, G. E., Klein, W., Kölle, U., Spiliotis, D. 1589 ▶ Elektronenüberschuß-Komplexe von Cobalt und Nickel mit Cyclobutadien-Liganden: Synthese, Cyclovoltammetrie und Reaktivität Electron-Excess Complexes of Cobalt and Nickel with Cyclobutadiene Ligands: Syntheses, Cyclovoltammetry, and Reactivity
- Wrackmeyer\*, B., Kehr, G., Sebald, A., Kümmerlen, J. 1597 Durch π-Koordination stabilisierte Organozinn-Kationen – Synthese und NMR-Studien in Lösung und im festen Zustand ▶ Organotin Cations Stabilized by π Coordination – Synthesis and NMR Studies in Solution and in the Solid State
- Notiz / Note**
- Sünkel\*, K., Blum, A. 1605 ▶ Koordinationschemie perhalogener Cyclopentadiene und Alkine, X. – Darstellung und Molekülstruktur eines Cyclopentadienyl-1,3-dithiol-π-Komplexes, [C<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>(SH)<sub>2</sub>]Mn(CO)<sub>3</sub> Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, X. – Synthesis and Molecular Structure of a Cyclopentadienyl-1,3-dithiol π Complex [C<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>(SH)<sub>2</sub>]Mn(CO)<sub>3</sub>
- Querverweise / Cross References**
- Opitz\*, G. et al. 1621 ▶ Folgereaktionen von Sulfoxen aus Sulfonylchloriden und tertiären Aminen, 3 Secondary Reactions of Sulfoxes from Sulfonyl Chlorides and Tertiary Amines, 3
- Aumann\*, R. et al. 1627 ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 59 Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 59
- Sundermeyer\*, W. et al. 1763 ▶ Nonfluorbutansulfonsäureester Esters of Nonfluorbutanesulfonic Acid
- ▶ Publikationssprache ▶ Language of Publication

- Schmittl\*, M., Röck, M. 1611 Enol-Kation-Radikale in Lösung, 3. – Reaktionen von Enol-Kation-Radikalen in Gegenwart von Nucleophilen ▶ Enol Cation Radicals in Solution, 3. – Reactions of Enol Cation Radicals in the Presence of Nucleophiles
- Opitz\*, G., Wiehn, W., Ziegler, M. L., Nuber, B. 1621 ▶ Folgereaktionen von Sulfenen aus Sulfonylchloriden und tertiären Aminen, 3. – Kristallstrukturanalyse von Bis(trimethylammoniosulfonyl)methanid-tetraphenylborat. –  $n-\sigma^*$ -Wechselwirkungen (Hyperkonjugation und Homohyperkonjugation) in Sulfen – Amin-S,N-Addukten ▶ Secondary Reactions of Sulfenes from Sulfonyl Chlorides and Tertiary Amines, 3. – Crystal Structure Analysis of Bis(trimethylammoniosulfonyl)methanide Tetraphenylborate. –  $n-\sigma^*$ -Interactions (Hyperconjugation and Homohyperconjugation) in Sulfene – Amine S,N-Adducts
- Aumann\*, R., Krüger, C., Goddard, R. 1627 ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 59. – Cyclobutanimine aus Carbenchrom- oder -wolfram-Komplexen, Isocyaniden und Alkenen durch [2 + 2]-Cycloadditionen intermediärer Ketenimin-Komplexe: Liganden-Abspaltung mit Pyridin ▶ Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 59. – Cyclobutanimes from Carbenchromium or -tungsten Complexes, Isocyanides, and Alkenes by [2 + 2]-Cycloaddition Reactions of Ketenimine Complexes; Ligand Disengagement with Pyridine
- Hünig\*, S., Koch, M. 1635 ▶ Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagenz, XIX. – Dreikomponentenreaktionen zur Synthese von ungesättigten  $\gamma$ -Ketoestern ▶ Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, XIX. – Unsaturated  $\gamma$ -Keto Esters by Three-Component Reactions
- Böge, A., Brunck, J.-S., Schwär, G., Voß\*, J. 1641 ▶ C,C-Verknüpfungen mit Schwefel-stabilisierten Carbanionen, 2. – Reaktionen des 2-(Methylthio)thiolan-Carbanions mit Elektrophilen ▶ C,C Coupling with Sulfur-Stabilized Carbanions, 2. – Reactions of the 2-(Methylthio)thiolane Carbanion with Electrophiles
- Sustmann\*, R., Rogge, M., Nüchter, U., Bandmann, H. 1647 *trans*-1-(Dimethylamino)-1,3-butadiene – konzertierte und schrittweise (4 + 2)-Cycloadditionen ▶ *trans*-1-(Dimethylamino)-1,3-butadiene – Concerted and Stepwise (4 + 2) Cycloadditions
- Sustmann\*, R., Rogge, M., Nüchter, U., Bandmann, H. 1657 Reaktionen von 1,1-Bis(dimethylamino)-1,3-butadien mit Olefinen – (4 + 2)-Cycloadditionen und Zwitterion-Bildung ▶ Reactions of 1,1-Bis(dimethylamino)-1,3-butadiene with Olefins – (4 + 2) Cycloadditions and Zwitterion Formation
- Sustmann\*, R., Rogge, M., Nüchter, U., Harvey, J. 1665 Eine kinetische Stopped-Flow-Studie der Reaktion von *trans*-1-(Dimethylamino)-1,3-butadien mit Dimethyldicyanofumarat ▶ A Stopped-Flow Kinetic Study of the Reaction of *trans*-1-(Dimethylamino)-1,3-butadiene with Dimethyl Dicyanofumarate
- Erker\*, G., Pfaff, R., Krüger, C., Nolte, M., Goddard, R. 1669 Nitril-Addition an ( $\eta^4$ -Butadien)zirconocen: Bildung von metallorganischen und metallfreien Hexatriendiamin-Derivaten ▶ Nitrile Addition to ( $\eta^4$ -Butadiene)zirconocene: The Formation of Organometallic and Metal-Free Hexatrienediamine Derivatives
- Bauer, M., Vögtle\*, F. 1675 ▶ Konkave Farbstoffe mit Azobenzol-Einheiten als Chromophore, Photoschaltenelemente und hohlraumbildende Bausteine ▶ Concave Dyes with Azobenzene Units as Chromophores, Photoswitchable and Cavity-Forming Elements
- Berscheid, R., Nieger, M., Vögtle\*, F. 1687 ▶ Mehrfach verbrückte Triphenylmethane ▶ Multiple-Bridged Triphenylmethanes
- Fessner, W.-D., Murty, B. A. R. C., Spurr, P. R., Pinkos, R., Melder, J.-P., Fritz, H., Prinzbach\*, H. 1697 Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen – Gezielte Umwandlungen – Die Pagodan → Bisecododecahedradien-Stufe ▶ The Pagodane Route to Dodecahedranes – Directed Conversions – The Pagodane → Bisecododecahedradene Stage
- Murty, B. A. R. C., Pinkos, R., Spurr, P. R., Fessner, W.-D., Lutz, G., Fritz, H., Hunkler, D., Prinzbach\*, H. 1719 Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen – Ungesättigte (hyperstabile) und gesättigte Bisecododecahedrane ▶ The Pagodane Route to Dodecahedranes – Unsaturated (Hyperstable) and Saturated Bisecododecahedranes
- Lutz, G., Pinkos, R., Murty, B. A. R. C., Spurr, P. R., Fessner, W.-D., Wörth, J., Fritz, H., Knothe, L., Prinzbach\*, H. 1741 Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen – Umfang und Grenzen des Dehydrocyclisierungs-Kunstgriffs ▶ The Pagodane Route to Dodecahedranes – Scope and Limitation of the Dehydrocyclization Stratagem
- Ahlbrecht\*, H., Harbach, J., Hauck, T., Kalinowski, H.-O. 1753 ▶ Struktur von  $\alpha$ -(Dimethylamino)benzyl-lithium in Lösung: Dynamisches Gleichgewicht zwischen einer  $\eta^1$ - und einer  $\eta^3$ -Spezies ▶ Structure of  $\alpha$ -(Dimethylamino)benzyl-lithium in Solution: Dynamic Equilibrium between an  $\eta^1$  and an  $\eta^3$  Species
- Notizen / Notes**
- Frasch, M., Sundermeyer\*, W., Waldi, J. 1763 ▶ Zur Darstellung von Nonafluorbutansulfonsäureestern ▶ Preparation of Esters of Nonafluorobutanesulfonic Acid
- Hashmi, S., Szeimies\*, G. 1769 ▶ Diels-Alder-Reaktionen des Cyclobuta-[1,2:3,4]dicycloheptatetraens, eines [4]Radialens ▶ Diels-Alder Reactions of Cyclobuta-[1,2:3,4]dicycloheptatetraene, a [4]Radialene
- Rademacher\*, P., Kowski, K. 1773 Photoelektronen-Spektrum und elektronische Struktur von Indigo ▶ Photoelectron Spectrum and Electronic Structure of Indigo
- Giese\*, B., Hartung, J. 1777 Polare Effekte bei Halogen-Abstraktionen von Alkyl-Radikalen ▶ Polar Effects in Halogen Abstraction Reactions of Alkyl Radicals
- Berichtigung / Correction**
- Bolm\*, C., Ewald, M., Felder, M. 1781 Katalysierte, enantioselektive konjugierte Addition von Dialkylzink-Verbindungen an Chalcone ▶ Catalytic Enantioselective Conjugate Addition of Dialkylzinc Compounds to Chalcones
- ▶ Publikationssprache ▶ Language of Publication

## Notiz/Note

Koordinationschemie perhalogenerter Cyclopentadiene und Alkine, X<sup>[1]</sup>Darstellung und Molekülstruktur eines Cyclopentadienyl-1,3-dithiol- $\pi$ -Komplexes,  $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SH})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$ <sup>☆</sup>

Karlheinz Sünkel\* und Adrian Blum

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

Eingegangen am 8. Februar 1992

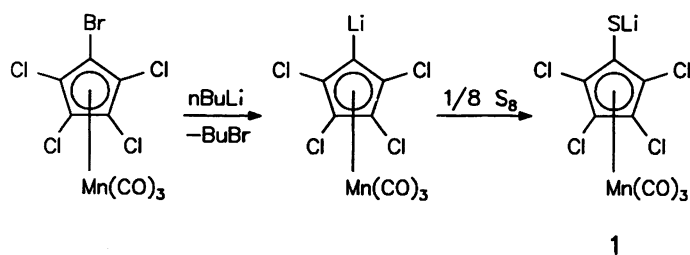
**Key Words:** Cymantrenethiols / Perhalogenated cyclopentadienyl complexes / Dicymantrenyl disulfide / Manganese complexes**Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, X<sup>[1]</sup>. – Synthesis and Molecular Structure of a Cyclopentadienyl-1,3-dithiol  $\pi$  Complex,  $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SH})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$** 

The reaction of  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  with elemental sulfur leads to  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{SLi}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  (1), which is easily oxidized by air to the disulfide  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{S}-\text{SCl}_4\text{C}_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$  (2). Addition of one equivalent of BuLi, followed by an excess of S<sub>8</sub> produces

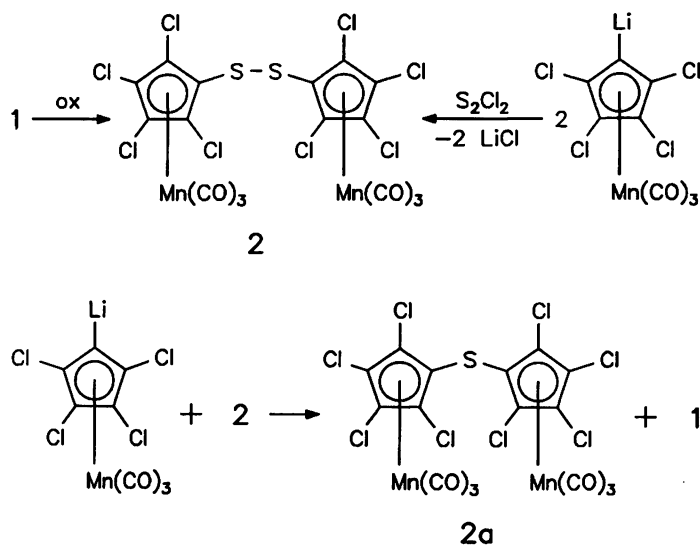
the dithiolate  $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SLi})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$  (3), which yields the dithiol  $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SH})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$  (5) upon hydrolysis. The molecular structures of 2 and 5 have been determined by X-ray diffraction.

Die Chemie von Thiolat-Komplexen  $[\text{M}(\text{SR})_n]$  der Übergangsmetalle ist ein seit langem intensiv untersuchtes Gebiet, vor allem wegen der biologischen Bedeutung dieser Komplexe, aber auch wegen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften einiger ihrer Vertreter<sup>[2]</sup>. Interessante Verbindungen sind daher auch zu erwarten, wenn man durch Verwendung metallorganischer Thiolat-Liganden  $\text{RS}^-$ , in denen der Rest R ein  $\pi$ -gebundenes Übergangsmetall enthält, zu di- oder polymetallischen Komplexen gelangt. Für diese Untersuchungen wurde bisher meist Ferrocen-1,1'-dithiol verwendet. Neben einer Vielzahl von Verbindungen mit Hauptgruppenelementen, die als Brücke zwischen beiden Ringen fungieren<sup>[3]</sup>, wurden auch einige wenige Beispiele mit Übergangsmetallen wie Pd oder Pt beschrieben<sup>[4]</sup>. Hier wurde eine Wechselwirkung zwischen dem Eisen-Atom und dem S-gebundenen Metall diskutiert<sup>[4b]</sup>. Unbekannt sind bisher allerdings Cyclopentadienyl-Komplexe, die zwei Thiofunktionen an einem Ring enthalten. Da wir ausgehend von  $(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_3$  schon bis zu fünf Alkylthio-Reste in den Cyclopentadienylring einführen und dabei  $[\text{C}_5(\text{SMe})_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$  erhalten konnten<sup>[5]</sup>, haben wir auch die Möglichkeiten zur Darstellung eines  $\pi$ -koordinierten Cyclopentadienyl-Liganden mit mehreren SH-Funktionen untersucht.

Setzt man (in gewohnter Weise<sup>[5]</sup> aus  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  und Butyllithium erhaltenes)  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  mit elementarem Schwefel um, so entsteht in Analogie<sup>[6]</sup> zur entsprechenden Reaktion an  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  das Lithiumthiolat 1.



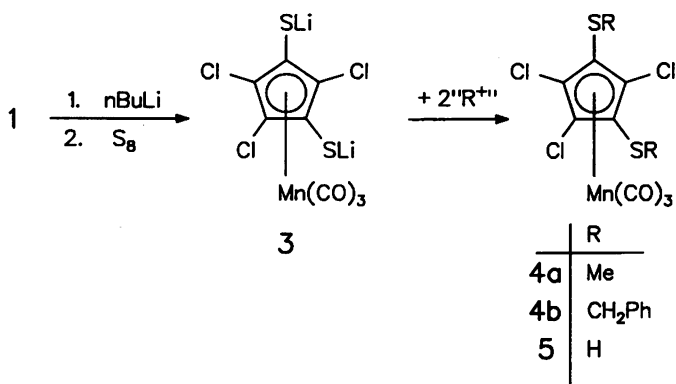
Der Versuch der Protonierung von 1 führt auch bei sorgfältigem Luftausschluß nicht zu einem entsprechenden Monothiol. Einzig isolierbar ist das aus 1 durch Oxidation hervorgegangene Disulfid 2, das auch gezielt und in besseren Ausbeuten durch Rühren einer Lösung von 1 an Luft erhalten werden kann. Ein weiterer synthetischer Zugang zu 2, und in Analogie zu der von Herberhold<sup>[6]</sup> beschriebenen Umsetzung am Cymantren-Grundkörper, besteht in der Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Die Struktur von 2 als Disulfid konnte auch mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (siehe unten). Die Reaktion von 2 mit  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  führt unter Rückbildung von 1 zu dem von uns<sup>[7]</sup> schon früher beschriebenen Dicymantrenylsulfid (2a). Da 1 in wasserfreiem N<sub>2</sub>-gesättigtem Diethylether gut löslich ist, läßt es

sich problemlos erneut mit Butyllithium und elementarem Schwefel umsetzen, wobei das schwerlösliche Dithiolat **3** ausfällt.

Der dianionische Charakter von **3** wird durch das IR-Spektrum belegt, das eine weitere deutliche bathochrome Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden im Vergleich zu dem Monoanion **1** aufweist (siehe exp. Teil). Durch Alkylierung von **3** mit Methyltriflat bzw. Benzylchlorid entstehen die Cymantrenyl-bis(thioether)  $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SR})_2]\text{-Mn}(\text{CO})_3$  (**4a**:  $\text{R} = \text{Me}$ , **4b**:  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ). **4a** wurde von uns schon früher auf anderem Wege erhalten<sup>[5a]</sup> und durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[5b]</sup> als 1,3-Bis(thioether) charakterisiert. Damit muß auch **3** ein 1,3-disubstituierter Komplex sein.



**3** ist auch in THF schwerlöslich und damit einer weiteren schnellen Lithierungsreaktion nicht mehr zugänglich. In der Hoffnung, durch Silylierung zu einer besser löslichen „Form“ von **3** zu kommen, setzten wir dieses mit  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  um. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhielten wir ein Produkt **5**, das nach seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Silylgruppe mehr enthielt, dafür aber ein Signal bei  $\delta = 2.53$  aufwies. Die Vermutung, daß es sich bei **5** um das Bis(thiol)  $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SH})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$  handelt, konnten wir durch Röntgenstrukturanalyse der aus dem Eluat erhaltenen Kristalle bestätigen (siehe unten).

Im Unterschied zu dem offensichtlich extrem luftempfindlichen Monothiol, das wir niemals isolieren konnten, ist das Bis(thiol) **5** im festen Zustand luftstabil<sup>[8]</sup>. Es sollte sich daher gut als Grundkörper für die Synthese bi- oder trimetallischer Thiolat-Komplexe eignen. Dies wollen wir demnächst genauer untersuchen.

### Molekülstrukturen von **2** und **5**

Abb. 1 zeigt die Struktur von **2** im Kristall. Unseres Wissens gibt es noch keine Röntgenstrukturuntersuchung eines derartigen „metallorganischen Disulfids“, so daß Vergleiche nur mit rein organischen Derivaten möglich sind. Hierbei erweist sich **2** als völlig normal<sup>[9]</sup>. Die S–S-Bindungslänge ist im typischen Bereich von  $205 \pm 3$  pm und der Diederwinkel von  $85.7(4)^\circ$  liegt dem üblichen Wert von  $85^\circ$  sehr nah. Die beiden Fünfringe sind planar mit maximalen Abweichungen von 1.0 bzw. 1.7 pm und schließen einen Winkel von  $33.2^\circ$  ein. Die von den Atomen C11–S11–S21 aufgespannte Ebene bildet mit dem C11 enthaltenden Fünfring einen Winkel von  $79^\circ$ .

Abb. 2 zeigt die Struktur von **5**. Wie erwartet, stehen die beiden SH-Substituenten in 1,3-Stellung zueinander. Die fünf Ring-C-Atome weichen maximal um 1.0 pm von der mittleren Ringebene ab, und auch die C–C-Abstände zeigen keine Verzerrung auf. Die Bindungslängen zu den Cl- bzw. S-Atomen sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich. Die fünf Ringsubstituenten befinden sich alle auf der dem Mangan abgewendeten Seite des Cyclopentadienylringes, wobei die S-Atome um etwa 9, die Cl-Atome um durchschnittlich 15 pm aus dieser Ebene verschoben sind. Dies entspricht in der Tendenz der Struktur<sup>[5b]</sup> der analogen Bis(methylthio)verbindung **4a**, in der allerdings die S-Atome auf der dem Mangan zugewendeten Seite des Ringes zu liegen kommen. Die Wasserstoff-Atome konnten nicht lokalisiert werden und wurden daher weggelassen. Es zeigen sich aber intermolekulare Kontakte zwischen einem S-Atom (S2) und dem O-Atom einer Metall-Carbonylgruppe (O2) mit einem Abstand von 318 pm. Dies kann vielleicht als Hinweis auf eine Art Wasserstoff-Brückenbindung zwischen diesen beiden Atomen gedeutet werden, obwohl keine einleuchtende Begründung für eine derartige Wechselwirkung erkennbar ist.

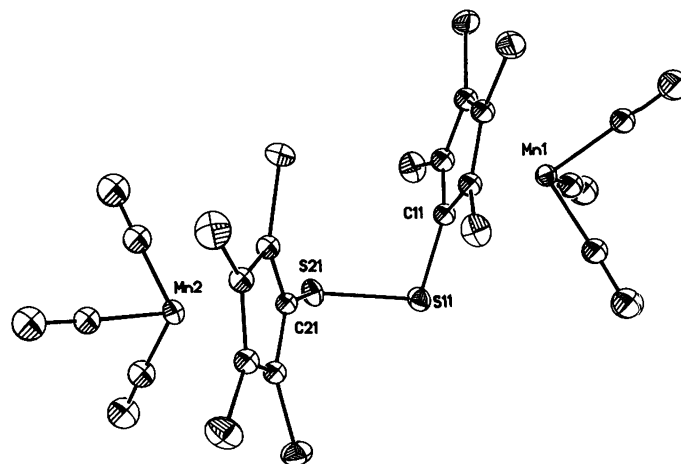


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. Die thermische Ellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$ : C11–S11 175(1), C21–S21 175(1), S11–S21 206.1(4); C11–S11–S21 102.4(3), S11–S21–C21 104.5(3)

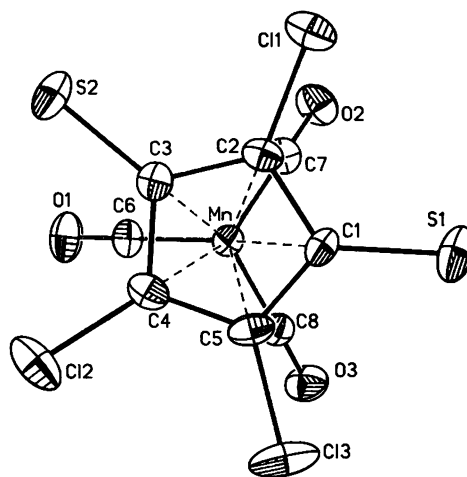


Abb. 2. Molekülstruktur von **5**. Die thermische Ellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Ausgewählte Abstände [pm]: C1–S1 172.2(5), C2–C1 171.5(6), C3–S2 172.0(5), C4–C12 171.0(5), C5–C13 172.5(6)

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Beck sehr herzlich für die Unterstützung dieser Arbeiten mit Institutsmitteln sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, immer unter  $N_2$  in wasserfreien  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln in Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Die Darstellung von  $[C_5Cl_4Li]Mn(CO)_3$  erfolgte wie früher beschrieben<sup>[5]</sup>. Die verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Produkte; für die Chromatographie wurde Kieselgel 60 von Merck benützt. Die eingesetzte „BuLi-Lösung“ war 1.6 M in Hexan. Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Syntex-Nicolet-Diffraktometer R3 durchgeführt (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan). Weitere experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse sind Tab. 1, Atomkoordinaten Tab. 2 und 3 zu entnehmen.

### Umsetzung von $[C_5Cl_4Li]Mn(CO)_3$ mit Schwefel

a) 420 mg (1.00 mmol)  $[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$  werden unter  $N_2$  in 10 ml  $Et_2O$  gelöst und bei  $-78^\circ C$  mit 0.625 ml (1.00 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Nach 30 min. Rühren werden 32 mg (0.125 mmol) festes  $S_8$  zugegeben. Innerhalb 4 h wird auf  $-20^\circ C$  erwärmt. Bei  $0^\circ C$  wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Pentan gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 320 mg (84%) 1. – IR ( $Et_2O$ ):  $\tilde{\nu} = 2026\text{ cm}^{-1}$ , 1956 (CO).

b) Eine Lösung von 1.50 g (3.57 mmol)  $[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$  in 20 ml  $Et_2O$  wird bei  $-78^\circ C$  mit 2.3 ml (3.68 mmol) BuLi-Lösung 30 min gerührt und dann mit 0.96 g (3.75 mmol)  $S_8$  versetzt. Nach 3 h bei  $-78^\circ C$  wird auf Raumtemp. gebracht und 16 h an Luft

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

	2	5
Molekülformel	$C_{16}Cl_8Mn_2O_6S_2$	$C_8H_2Cl_3MnO_3S_2$
Molmasse	745.78	371.5
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a [pm]	1364.4(5)	1245.9(4)
b	1269.7(5)	757.7(1)
c	1533.9(5)	1463.4(4)
$\beta$ [°]	108.82(3)	109.06(2)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	2.515(2)	1.3057(6)
Z	4	4
$d_{\text{ber.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.97	1.88
Strahlung	Mo $K_{\alpha}$	Mo $K_{\alpha}$
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.015	1.888
Kristalldimension [mm]	0.4x0.3x0.3	0.3x0.3x0.08
2 $\theta$ -Bereich	4-50°	2-50°
Oktant	+h $\pm$ k $\pm$ l	$\pm$ h $\pm$ k $\pm$ l
gemessene Reflexe	6540	4990
davon unabhängig	3724	2308
davon beobachtet ( $ F  \geq 4\sigma  F $ )	2300	1617
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
min-/max. Transmission	0.369/0.407	0.403/0.495
verwend. Programme	SHELXTL 4.1	SHELXTL Plus 4.11/V
Lösungsmethode	direkt	direkt
Verfeinerung	full-matrix-least-square	full-matrix-least-square
anisotrope Atome	Mn, Cl, S	alle außer H
H-Atome	-	nicht lokalisiert
Anzahl verfeinerter Parameter	197	154
R	0.0605	0.0451
$R_w$ ( $w = (\sigma^2( F ) + g F ^2)^{-1/2}$ )	0.0663	0.0379
g	0.0005	0.000
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.70/-0.61	0.66/-0.34

gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und so lange mit  $Et_2O$  und  $CH_2Cl_2$  gewaschen, bis das Eluat farblos ist. Die vereinigten Lösungen werden mit ca. 5 g Kieselgel verrührt und dann i. Vak. vollständig eingedampft. Das so präparierte Kieselgel wird auf eine Chromatographiesäule (Kieselgel, etwa 20 cm  $\times$  3 cm) gegeben. Die mit Hexan eluierte hellgelbe Fraktion wird bis auf etwa 10 ml eingengt und dann auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Die hierbei

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] in 2; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_T$ -Tensors

	x	y	z	U
Mn(1)	1380(1)	7137(1)	9206(1)	43(1)
C(11)	2727(6)	7748(6)	8969(5)	43(2)
C(12)	1840(7)	8090(7)	8260(6)	53(2)
C(13)	1284(7)	7228(7)	7784(6)	50(2)
C(14)	1840(7)	6303(7)	8172(6)	47(2)
C(15)	2716(7)	6613(6)	8901(6)	46(2)
S(11)	3695(2)	8503(2)	9747(2)	52(1)
Cl(12)	1537(2)	9397(2)	7978(2)	76(1)
Cl(13)	211(2)	7270(3)	6811(2)	84(1)
Cl(14)	1518(2)	5050(2)	7766(2)	77(1)
Cl(15)	3691(2)	5790(2)	9529(2)	65(1)
C(1)	566(8)	8149(8)	9385(7)	62(3)
O(1)	27(6)	8832(6)	9481(5)	92(2)
C(2)	405(7)	6153(8)	9122(6)	55(3)
O(2)	-193(5)	5509(6)	9062(5)	81(2)
C(3)	1935(7)	6945(7)	10408(7)	56(3)
O(3)	2312(5)	6844(5)	11205(5)	79(2)
Mn(2)	6650(1)	8103(1)	8432(1)	42(1)
C(21)	5445(6)	7964(6)	9020(5)	38(2)
C(22)	5369(6)	7114(6)	8381(5)	44(2)
C(23)	6264(7)	6523(7)	8661(6)	45(2)
C(24)	6923(7)	6938(7)	9510(6)	46(2)
C(25)	6423(6)	7806(6)	9727(5)	41(2)
S(21)	4569(2)	8992(2)	8948(2)	51(1)
Cl(22)	4296(2)	6850(2)	7444(2)	70(1)
Cl(23)	6508(2)	5385(2)	8154(2)	80(1)
Cl(24)	8084(2)	6419(2)	10160(2)	77(1)
Cl(25)	6861(2)	8519(2)	10728(2)	69(1)
C(4)	5994(8)	8597(8)	7313(7)	66(3)
O(4)	5566(6)	8848(6)	6547(5)	93(2)
C(5)	7728(7)	7718(7)	8090(6)	52(2)
O(5)	8403(6)	7407(6)	7859(5)	80(2)
C(6)	7215(7)	9355(8)	8798(7)	63(3)
O(6)	7589(6)	10179(6)	9069(5)	91(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] in 5

	x	y	z	U
Mn	7381(1)	1808(1)	4629(1)	45(1)
S(1)	8794(2)	4742(2)	6459(1)	89(1)
Cl(1)	8350(1)	5899(2)	4103(1)	84(1)
S(2)	5757(1)	4354(2)	2708(1)	83(1)
Cl(2)	4495(1)	2418(2)	4246(2)	100(1)
Cl(3)	6373(2)	2658(2)	6541(1)	113(1)
C(1)	7631(4)	4172(6)	5487(3)	50(2)
C(2)	7463(4)	4627(6)	4513(4)	51(2)
C(3)	6370(4)	4002(7)	3929(3)	52(2)
C(4)	5857(4)	3194(6)	4560(4)	55(2)
C(5)	6639(5)	3325(7)	5509(3)	56(2)
C(6)	6660(4)	239(7)	3723(4)	59(2)
O(1)	6174(4)	-739(6)	3134(3)	93(2)
C(7)	8691(5)	1600(7)	4373(4)	61(2)
O(2)	9524(3)	1534(6)	4212(3)	88(2)
C(8)	7813(5)	133(7)	5552(4)	56(2)
O(3)	8069(4)	-909(6)	6153(3)	86(2)

ausfallenden orangegelben Kristalle werden isoliert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.40 g (15%) **2**. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2043 \text{ cm}^{-1}$ , 1975, 1971 (CO). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 82.4, 96.9, 104.6 (\text{C}_5\text{X}_5), 219.5 (\text{CO})$ .

$\text{C}_{16}\text{Cl}_8\text{Mn}_2\text{O}_6\text{S}_2$  (745.8) Ber. C 25.76 S 8.60  
Gef. C 26.13 S 8.89

**Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$** : Eine Lösung von 875 mg  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  (2.08 mmol) in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  30 min mit 1.3 ml (2.08 mmol) BuLi-Lösung gerührt. Dann werden 0.084 ml (1.04 mmol)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zugegeben, und die Lösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Man trennt das ausgefallene LiCl durch Zentrifugieren ab und chromatographiert die Lösung an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Durch Konzentrieren des Eluats auf etwa 5 ml und Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  werden gelborange Kristalle von **2** erhalten. Ausb. ca. 100 mg (ca. 13%).

**Umsetzung von **2** mit  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$** : Eine Lösung von 152 mg (0.36 mmol)  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  in 5 ml Hexan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 0.226 ml (0.36 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Nach 30 min werden 270 mg (0.36 mmol) **2** zugegeben, und die Temperatur wird innerhalb 16 h auf Raumtemp. erhöht. Die erhaltene Suspension wird filtriert. Der Rückstand auf der Fritte (**1**) wird getrocknet (Ausb. 96 mg, 70%). Das gelbe Filtrat wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei nach mehreren Tagen gelbe Kriställchen erhalten werden, die als **2a** identifiziert werden (IR,  $^{13}\text{C-NMR}$ <sup>[7]</sup>) (Ausb. 150 mg, 58%).

**Tricarbonyl[1,3,4-trichlor-2,5-bis(mercapto)cyclopentadienyl]-mangan (**5**)**: Eine Lösung von 617 mg (1.47 mmol)  $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 0.93 ml (1.49 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Nach 10 min gibt man 47 mg (0.18 mmol)  $\text{S}_8$  hinzu und rührt die Mischung bis zum Erreichen von Raumtemp. Sie hat dann eine tiefbraune Farbe. Es wird erneut auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt, und 0.95 ml (1.50 mmol) BuLi-Lösung werden hinzugegeben. Nach etwa 20 min kann man die Bildung eines hellen Niederschlages erkennen. Nach weiteren 20 min gibt man 47 mg  $\text{S}_8$  hinzu und beobachtet innerhalb von 5 min eine Reaktion, bei der sich der Feststoff zunächst langsam auflöst, nach einiger Zeit aber erneut ein gelblicher Niederschlag auszufallen beginnt. Nach Erreichen von Raumtemp. wird dieser abfiltriert, viermal mit je 5 ml kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  und einmal mit 40 ml Hexan gewaschen und getrocknet: Ausb. 535 mg **3** (unsauber, max. 95%). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2006 \text{ cm}^{-1}$ , 1934 (CO). — Das erhaltene Rohprodukt wird in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und mit 0.5 ml (3.87 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  versetzt, wobei sofortige Auflösung des Feststoffes zu beobachten ist. Nach 5 min entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. bis zur Trockene und rührt den öligen Rückstand mit 20 ml Hexan auf. Nach Filtrieren wird an Kieselgel chromatographiert (2 cm  $\times$  5 cm). Aus Hexan kristallisiert **5** bei  $-20^\circ\text{C}$  in hellgelben rechteckigen Plättchen aus. Ausb. 178 mg (35%). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2530 \text{ cm}^{-1}$  m (SH), 2040 s, 1971 vs, 1941 sh (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta = 2.53$  (SH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 87.7, 99.1, 100.9 (\text{C}_5\text{X}_5), 221.5 (\text{CO})$ .

$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_3\text{MnO}_3\text{S}_2$  (371.5) Ber. C 25.87 H 0.54 S 17.27  
Gef. C 25.53 H 0.70 S 17.42

**[1,3-Bis(benzylthio)-2,4,5-trichlorcyclopentadienyl]tricarbonylmangan (**4b**)**: Eine Suspension von 1.088 g (2.84 mmol) **3** in 20 ml Methanol wird nach Zugabe von 0.65 ml (5.65 mmol) Benzylchlorid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen engt man die Mischung i. Vak. vollständig ein und nimmt den öligen Rückstand mit 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf. Die etherische Lösung wird dreimal mit je 20 ml 10proz. Natronlauge und dreimal je 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ausgerührt. Nach Trocknen der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase mit  $\text{CaCl}_2$  und vollständigem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das zurückbleibende dunkelgelbe Öl in 10 ml Hexan aufgenommen. Abkühlen der Lösung ergibt **4b**, gelbe rauteförmige Kristalle, die i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 860 mg (56%). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2041 \text{ cm}^{-1}$  s, 1975 vs, 1967 vs, 1951 sh (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.54$  (s,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.0 (\text{CH}_2\text{Ph}), 86.2, 104.8, 114.1 (\text{C}_5\text{X}_5), 220.8 (\text{CO})$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{MnO}_3\text{S}_2$  (551.5) Ber. C 47.90 H 1.83 S 11.63  
Gef. C 47.20 H 2.73 S 11.72

\* Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>[1]</sup> Teil IX: K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

<sup>[2]</sup> A. Müller, E. Diemann in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, 1987, Bd. 2, S. 515ff; U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance, *ibid.*, S. 595ff.

<sup>[3]</sup> <sup>[3a]</sup> A. Davison, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* 1979, 174, 321. — <sup>[3b]</sup> M. Herberhold, C. Dörnhöfer, U. Thewald, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1990, 45, 741. — <sup>[3c]</sup> D. Fest, C. D. Habben, *J. Organomet. Chem.* 1990, 390, 339.

<sup>[4]</sup> <sup>[4a]</sup> D. Seyferth, B. W. Hames, T. G. Rucker, M. Cowie, R. S. Dickson, *Organometallics* 1983, 2, 472. — <sup>[4b]</sup> S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamuro, M. Sato, *Organometallics* 1987, 6, 526. — <sup>[4c]</sup> R. P. Sidebotham, P. D. Beer, T. A. Hamor, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Organomet. Chem.* 1989, 371, C31.

<sup>[5]</sup> <sup>[5a]</sup> K. Sünkel, D. Motz, *Angew. Chem.* 1988, 100, 970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 939. — <sup>[5b]</sup> K. Sünkel, D. Steiner, *Chem. Ber.* 1989, 122, 609.

<sup>[6]</sup> M. Herberhold, M. Biersack, *J. Organomet. Chem.* 1990, 381, 379.

<sup>[7]</sup> K. Sünkel, D. Steiner, *J. Organomet. Chem.* 1989, 368, 67.

<sup>[8]</sup> Die vom Grundkörper  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  abgeleiteten Monothiole  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SH})]\text{Mn}(\text{CO})_3$  sowie 1,2- und 1,3- $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SH})\text{Me}]\text{Mn}(\text{CO})_3$  sind schon lange bekannt: <sup>[8a]</sup> H. Egger, A. Nikiforov, *Monatsh. Chem.* 1969, 100, 1069. — <sup>[8b]</sup> C. Sergheraert, P. Marcincal, E. Cuingnet, *J. Organomet. Chem.* 1977, 139, 283.

<sup>[9]</sup> L. Peter, G. Loi, *Phosphorus Sulfur* 1988, 40, 129.

<sup>[10]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56230, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[61/92]