

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen **1d**, **2b**, **4a**, **5**, **6a** und **6b**.

1d: IR (CCl₄): ν = 2990, 2930, 2860, 2100, 1955, 1580, 1430, 1370, 1330, 1300, 1265, 1230, 985, 955, 910, 880, 855 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.43 (t, J = 3.2 Hz, 3H), 3.17 (t, br, 2H), 4.51 (tq, J = 2.3, 3.2 Hz, 2H); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 16.1 (q), 54.3 (t), 75.7 (t), 94.7 (s), 207.3 (s); GC-MS (70 eV): m/z 109 (M^+ , 0.4%), 81 ($M^+ - N_2$, 69), 66 ($M^+ - HN_3$, 6), 54 (6), 53 (13), 51 (6), 42 (12), 41 (100), 40 (13), 39 (42)

2b: IR (CCl₄): ν = 2990, 2960, 2940, 2180, 2120, 2080, 1580, 1460, 1440, 1390, 1330, 1300, 1265, 1140, 915, 845 cm⁻¹; ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 1.59 (ddd, J = 1.45, 0.75, 0.25 Hz, 3H), 4.53 (ddq, J = 2.33, 1.69, 0.68, 0.25 Hz, Z-1-H), 4.71 (ddd, J = 2.33, 0.73, 0.71 Hz, E-1-H), 4.84 (ddq, J = 1.70, 1.69, 0.73, 1.45 Hz, E-4-H), 5.49 (ddq, J = 1.70, 0.71, 0.68, 0.75 Hz, Z-4-H); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 19.7 (q), 98.3 (t), 115.2 (t), 137.2 (s), 146.0 (s); GC-MS (70 eV): m/z 81 ($M^+ - N_2$, 73%), 66 ($M^+ - HN_3$, 7), 54 (7), 53 (16), 51 (7), 42 (12), 41 (100), 40 (20), 39 (53), 38 (7)

4a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.92 (t, J = 2.9 Hz, ca. 3H), 5.03 (m, 2H), 8.02 (s, br, 1H)

5: IR (CCl₄): ν = 3100, 3050, 2980, 2960, 2920, 2900, 1730 (C=N), 1620, 1460, 1440, 1380, 1340, 1195, 990, 930, 630 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.43 (s, 2H), 1.81 (dd, J = 1.0 + 1.6 Hz, 3H), 5.36 (m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.9 (q, J = 126 Hz), 20.6 (t, 180 Hz), 128.6 (t, 160 Hz), 132.2 (s, 166.9 (s); GC-MS (70 eV): m/z 81 ($M^+ - N_2$, 100%), 55 (17), 41 (95)

6a: IR (CCl₄): ν = 3400 br, 3100, 2960, 2840, 1450, 1185, 1135, 1090, 1055, 970, 920 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (br, Lage konzentrationsabhängig, ca. 2H), 1.70 (m, 3H), 2.75 (s, 2H), 3.17 (s, 6H), 5.19 (m, 1H), 5.30 (m, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.7 (q), 42.3 (t), 48.6 (q), 103.7 (s), 117.3 (t), 141.3 (s)

6b: Weiße Kristalle, F_p = 142°C (Methanol/Essigester); IR (KBr): ν = 3420 br, 2980 br, 1670, 1465, 1385, 1365, 1300, 1120, 1090, 1015, 985, 975, 920, 895 cm⁻¹; ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.84 (dd, J = 1.5 + 0.9 Hz, 3H), 4.35 (s, 2H), 6.08 (m, 2H); ¹³C-NMR (Dioxan/D₂O 1:9): δ = 17.0, 45.2, 130.0, 142.0, 196.0

macht^[15]. Die Hydrierung an der CC-Doppelbindung zu 3-Methyl-2-oxobutylammoniumchlorid^[16] stützt die Konstitution von **6b**. Verzichtet man bei der Sequenz **1c** → **1d** → **2b** → **5** → **6a** → **6b** auf die Isolierung der Zwischenprodukte, so steigen die Ausbeuten erheblich^[17].

Die Reaktionen **1d** → **4a** und **1d** → **2b** weisen **1d** als typisches Azid mit Allylstruktur aus. Dagegen läßt sich der nützliche Azirinvorläufer **2b** als „inneres“^[11] Vinylazid auffassen.

Eingegangen am 5. November 1984 [Z 1059]

[1] G. Smolinsky, C. A. Pryde in S. Patai: *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley-Interscience, London 1971, S. 555; G. L'abbé, *Angew. Chem. 87* (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 775.

[2] G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem. 83* (1971) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 98.

[3] A. Hassner, J. Keogh, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1575.

[4] Neben Folgeumlagerungen der Halogenallylazide tritt bei unsymmetrisch substituierten Dienen das Problem der Regioselektivität auf.

[5] H. Priebe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 736.

[6] E. D. Bergmann, D. Herrman, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4013.

[7] **2b**: 3.9 g (38 mmol) **1c** und 5.0 g (77 mmol) Natriumazid in 10 mL Ethanol und 15 mL Wasser werden unter Lichtausschluß 6 d bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Man gießt auf Eiswasser, extrahiert mit Ether (3 x), wäscht die organische Phase mit Wasser (3 x), trocknet über MgSO₄ und destilliert den Ether ab. Zurückbleibendes **2b** (4.1 g, 99%) kann nach gaschromatographischer Reinigung (PGC) als farblose, lichtempfindliche Flüssigkeit isoliert werden.

[8] **1d**: In einer unterkühlte Schmelze von 1.5 g (3.2 mmol) Tributylhexadecylphosphoniumazid werden bei ca. 30°C 0.22 g (2.1 mmol) **1c** getropft. Nach 25 min Rühren bei Raumtemperatur wird auf -196°C abgekühlt und umkondensiert. Man erhält 215 mg (92%) **1d** + **2b** (82:18) als farblose Flüssigkeit; nach PGC liegt **1d** mit 97% Reinheit vor.

[9] D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2796; *Now. J. Chim.* 3 (1979) 575; K. Banert, W. Kirmse, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3766.

[10] A. Gagneux, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5956.

[11] C. A. van der Werf, V. L. Heasley, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3534.

[12] Photolyse von **1d** in Chloroform (0°C, 7-20 h, Quecksilberbrenner Q 81 (Hanau), Pyrex-Filter) ergibt 2-Methyl-2,3-butadien-1-imin **4a**.

[13] H. Schelhorn, H. Frischleder, S. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4315.

[14] Thermolyse von **2b** in Benzol (8 h, 100°C) oder Photolyse in Chloroform, Benzol oder Methanol (20°C, 1-2 h) ergibt 3-(1-Methylethenyl)-2-H-azirin **5** in 84-93% Ausbeute.

[15] Umsetzung von **5** mit CH₃OH/CH₃ONa und Aufarbeitung mit Wasser/Ether ergibt 2,2-Dimethoxy-3-methyl-3-butienylamin **6a**. - Behandlung einer Lösung von **6a** in CH₃OH/CH₃ONa mit 2proz. Salzsäure ergibt 3-Methyl-2-oxo-3-butienylammoniumchlorid **6b**.

[16] H. Bader, J. D. Downer, *J. Chem. Soc.* 1953, 1636; H. Guglielmi, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 349 (1968) 1733; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 68301 z.

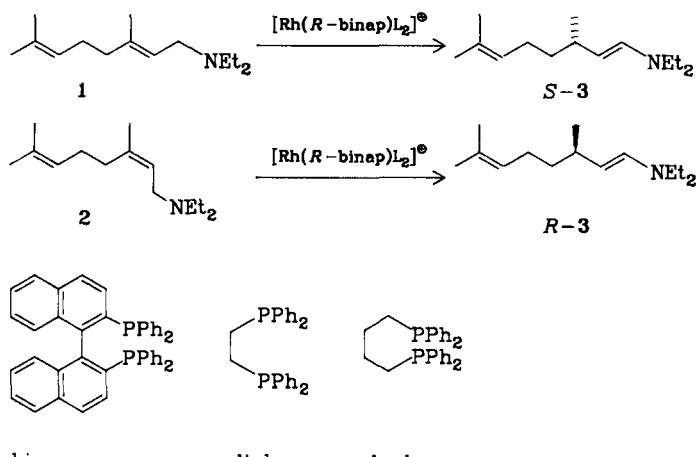
[17] Werden konzentrierte Etherlösungen von **2b** (aus **1c** → **2b**) mit Chloroform verdünnt und photolysiert, so läßt sich **5** in 83% Ausbeute (bezogen auf **1c**) gewinnen. Die direkte Photolyse von **2b** (16 h) in CH₃OH/CH₃ONa (ca. 2proz.) liefert bei wäßriger Aufarbeitung **6a** (96% Ausbeute) und bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure **6b** (73% Ausbeute).

Bis(*R*)-(+)-binap)rhodium(I)-perchlorat, ein hochwirksamer Katalysator für die asymmetrische Isomerisierung von Allylaminen

Von Kazuhide Tani*, Tsuneaki Yamagata, Yoshitaka Tatsuno, Yuriko Yamagata, Ken-ichi Tomita, Susumu Akutagawa, Hidenori Kumobayashi and Sei Otsuka*

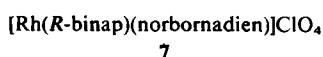
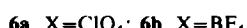
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Kationische Rhodium(I)-Komplexe vom Typ [Rh(bisphosphan)L₂]⁺ (L₂ = Dien oder zwei Lösungsmittelmoleküle) katalysieren die Isomerisierung von Allylaminen zu (*E*)-Enaminen^[1]. Mit optisch reinem (*R*)-binap als Bisphosphinanligand erhielten wir die von Citronellal abgeleiteten Enamine **S-3** und **R-3** mit über 99% ee. Wir fanden nun, daß Bis(binap)-Komplexe **4** sich ebenfalls ausgezeichnet als Katalysatoren für die asymmetrische Isomerisierung eignen.



Der Bis(bisphosphan)komplex **5**^[1c] ist katalytisch nicht aktiv. In Einklang damit führte die Addition eines äquimolaren Anteils binap zum Katalysator [Rh(binap)(dien)]⁺ unterhalb 40°C zu einer starken Verzögerung der Reaktion. Oberhalb 80°C war die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch zufriedenstellend. Diese katalytische Aktivität konnten wir mit dem isolierten Komplex **R-4** bestätigen.

[*] Dr. K. Tani, Prof. Dr. S. Otsuka, Dr. T. Yamagata, Dr. Y. Tatsuno
Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)
Dr. Y. Yamagata, Prof. Dr. K. Tomita
Faculty of Pharmaceutical Science, Osaka University
Yamadaoka, Suita, Osaka 565 (Japan)
Dr. S. Akutagawa, H. Kumobayashi
Central Research Laboratory, Takasago Perfumery Co. Ltd.
31-36, 5-chome, Kamata, Ohta-ku, Tokyo 144 (Japan)



Der Bis(binap)-Komplex **4** läßt sich leicht in ca. 70% Ausbeute aus [Rh(R-binap)(cod)]ClO₄ (cod=1,5-Cyclooctadien) und äquimolaren Anteilen R-binap in Aceton bei Raumtemperatur herstellen; **4** bildet ziemlich luftstabile, tiefrote Kristalle vom Fp=206°C (Zers.)^[2]. Tabelle 1

Tabelle 1. Repräsentative Beispiele für die Isomerisierung von **1** und **2** [a] zu **3** mit **R-4** und **S-4** als Katalysator im Tetrahydrofuran. Die Selektivität für **3** war größer als 98%.

Substrat	Kat.	T [°C]	t [h]	3		Konf.	ee [%] [b]
				[Substrat] [Rh]	Ausb. [%]		
2	R-4	40	23	176	13	<i>R</i>	96
1	S-4	60	2	800	55	<i>R</i>	99
1	S-4	100	15	8000	≈ 100	<i>R</i>	98

[a] Reinheit von **1**: 99.7%; von **2**: 97.5%. [b] Bestimmung anhand der maximalen optischen Drehung von **3**: [α]_D²⁵ = -77.6 (n-Hexan) [1c].

zeigt Beispiele für die katalytische Aktivität von **R-4** und **S-4**. Überraschenderweise bildet sich mit dem Mono- und dem Bis(binap)-Komplex der gleichen Chiralität das gleiche Stereoisomer **3**. Auch die stereochemische Korrelation^[1c] zwischen der Geometrie des Substrats (*E* oder *Z*), der Chiralität des Liganden (*R* oder *S*) und der Konfiguration des Produkts (*R* oder *S*) stimmt überein. Da sich der Bis(binap)-Komplex **4** überdies wiederholt benutzen läßt, ohne merklich an Aktivität zu verlieren, kann er als besserer Katalysator als die Mono(binap)-Komplexe angesehen werden.

Tabelle 2. Isomerisierung von **2** mit Mono- und Bis(bisphosphoran)-rhodium(I)-Komplex-Katalysatoren. Eine [*D*]₄/Tetrahydrofuranlösung mit 1.0 mol/L **2** und 0.005 mol/L Katalysator wurde in einem NMR-Röhrchen erhitzt. Ausbeute und Selektivität für **3** (>96%) wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bei 27°C bestimmt.

Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]
[Rh(diphos)(cod)]ClO ₄	40	23	17
[Rh(dppb)(cod)]ClO ₄	90	4	78
[Rh(R-binap)(cod)]ClO ₄	90	4	≈ 100
[Rh(diphos) ₂]ClO ₄ 5	90	4	0
	120	18	0
[Rh(dppb) ₂]ClO ₄ 6a	90	4	0
	120	18	72
[Rh(R-binap) ₂]ClO ₄ 4	90	4	95
	120	18	≈ 100

In Tabelle 2 wird die katalytische Aktivität mehrerer kationischer Mono- und Bis(bisphosphoran)-rhodium(I)-Komplexe für die Isomerisierung von **2** verglichen. Der Bis(diphos)-Komplex **5** ist völlig inaktiv (bis 120°C), während der Bis(dppb)-Komplex **6** bei 120°C als Katalysator wirkt.

Die hohe katalytische Aktivität von **4** kann der Dissoziation eines binap-Liganden zugeschrieben werden, wobei der Mono(binap)-Komplex entsteht. Diese Annahme wird durch die starke Kompression der Phenylsubstituenten gestützt, die aus der Röntgen-Strukturanalyse hervorgeht.

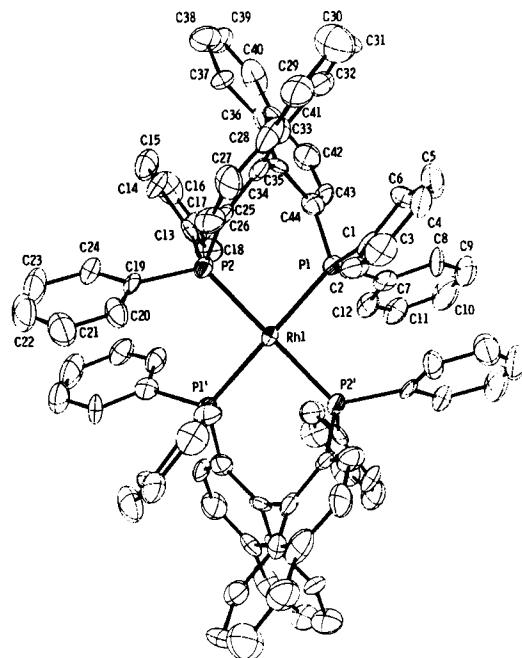


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines Kations (C_2 -Symmetrie) des Komplexes **R-4** im Kristall (aus CH_2Cl_2 -Et₂O). Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-P1 2.368(6), Rh1-P2 2.388(6); P1-Rh1-P2 86.3(2), P2-Rh1-P2' 174.0(2), P1-Rh1-P2' 93.8(2), P1-Rh1-P1' 178.7(2), Rh1-P1-C1 114.5(6), Rh1-P1-C7 113.7(6), Rh1-P1-C44 120.8(6), Rh1-P2-C13 116.7(6), Rh1-P2-C19 121.2(6), Rh1-P2-C25 110.2(6). Der Winkel zwischen den besten Ebenen der Naphthylringe in einem binap-Liganden beträgt 71.0(3)°. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

(Abb. 1)^[3]. In der Elementarzelle sind zwei kristallographisch verschiedene Kationen vorhanden, das eine mit C_2 - und das andere mit der sehr ähnlichen D_2 -Symmetrie. Im erstgenannten Kation ist Rh fast rechteckig-planar koordiniert. Der Winkel zwischen den Ebenen P1-Rh1-P2 und P1'-Rh1-P2' beträgt 6.2(2)°. Der Bis(dppb)-Komplex **6b** hat tetragonale Koordination und enthält ebenfalls zwei siebengliedrige Chelatringe^[4]; die signifikante tetraedrische Verzerrung wurde der sterischen Überfüllung zugeschrieben. Im Bis(binap)-Komplex **4** scheint die sterische Überfüllung vor allem durch Verlängerung der Rh-P-Abstände (2.368(6)–2.388(6) Å) kompensiert zu sein: Sie sind die längsten, die man bisher in Bisphosphoran-rhodium(I)-Komplexen gefunden hat (Beispiele: 2.305(1)–2.321(1) Å in **7**^[5]; 2.289(6)–2.313(6) Å in **5**^[6]; 2.304(2)–2.361(2) Å in **6b**^[4]). Daß die Beißwinkel im **4**-Kation mit C_2 -Symmetrie (86.3(2)°) und im **4**-Kation mit D_2 -Symmetrie (86.9(2)°) spitzer als in **7** sind (91.82(5)°), spiegelt die längeren Rh-P-Abstände wider.

Isotopenmarkierungsstudien bei der Mono(binap)-katalysierten Isomerisierung von Allylaminen ergaben, daß ausschließlich 1,3-Wasserstoffwanderung stattfindet^[1b]; dies legt eine intermediäre π -Allylhydridorhodium(III)-Spezies nahe. Die übereinstimmende Korrelation zwischen der Stereochemie der Produkte und der Chiralität der Liganden bei den Mono- und Bis(binap)-katalysierten Isomerisierungen deutet auf die Beteiligung sehr ähnlicher π -Allyl-Zwischenstufen. Dies erfordert die Dissoziation eines binap-Liganden in **4**. Dabei bleibt jedoch die Konformation des Chelattrings erhalten; R-binap ist λ -verdrillt^[5]. Beim Austausch zwischen freiem und koordiniertem binap ändert sich die Konformation des Chelattrings nicht, weil die C_2 -Symmetrie strikt beibehalten wird.

Ein eingegangen am 6. November, in veränderter Fassung am 21. Dezember 1984 [Z 1060]

[1] a) K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 600; b) K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori in E. L. Eliel, S. Otsuka: *Asymmetric Reactions and Processes in Chemistry, ACS Symposium Series 185*, ACS, Washington DC 1982, S. 187; c) K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5208.

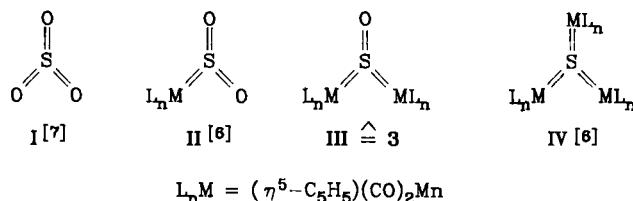
[2] Analytisch reines $R\cdot4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Umkristallisation Aceton-Ether erhalten. Das Kristallwasser stammt wahrscheinlich aus dem Aceton. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.58$ (br. s, H_2O), 6.10–7.70 (m, arom.); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ ($\text{CD}_3)_2\text{CO}$, ext. H_3PO_4 , 27°C): $\delta = 24.48$ (d, $J(\text{P}-\text{Rh}) = 138.5$ Hz); das scharfe Dublett ändert sich zwischen –80 und 100°C nicht nennenswert. $\text{IR}(\text{CsI})$: $\nu = 3050$ (=CH), 1590 (C=C), 1090 (ClO_4), 815, 745, 700 cm^{-1} (arom.); korrekte Elementaranalyse.

[3] $R\cdot4\cdot1\cdot2\text{H}_2\text{Cl}_2$; Kristalldaten: $a = 23.556(14)$, $b = 24.965(13)$, $c = 19.113(13)$ Å, $V = 11240(10)$ \AA^3 , $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.32$ g cm^{-3} , $\rho_{\text{gef.}} = 1.32(1)$ g cm^{-3} (bei 16°C), $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka},\text{n}}) = 4.12$ cm^{-1} , $\lambda(\text{Mo}_{\text{Ka},\text{n}}) = 0.71069$ Å (Graphit-Monochromator), $F(000) = 4242$; 6276 gemessene Reflexe (Rigaku-Denki AFC-Diffraktometer, 40 kV, 200 mA), $T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$, ω -2θ-Scan, $2.5^\circ < \theta < 55^\circ$, $0 \leq h \leq 30$, $0 \leq k \leq 32$, $0 \leq l \leq 24$; Schweratommethode. $R = 0.087$, $R_w = 0.071$ ($w = 1.0/\sigma^2(F_0)$) für 3275 beobachtete Reflexe ($|F_0| \geq 3\sigma(F_0)$) und 690 Parameter, restliche Elektronendichte ($\text{max.} = +0.71$ e/Å 3). Aufgrund der Fehlordnung konnten die genauen Positionen der CH_2Cl_2 -Moleküle nicht gefunden werden. Alle numerischen Rechnungen wurden auf einem ACOS 900-Computer im Crystallographic Research Center, Institute for Protein Research, Osaka University, durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51181, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] M. P. Anderson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4101.

[5] K. Toriumi, T. Ito, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 807.

[6] M. C. Hall, B. T. Kilbourn, K. A. Taylor, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2539.



1965 m, 1947 vs, cm^{-1}) drei weitere Absorptionen bei 1037 m, 475 w-m und 454 w, cm^{-1} auf, die den S=O- bzw. SMn_2 -Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt auch bei -40°C (CDCl_3) nur ein Singulett bei $\delta = 4.77$ für die Ringprotonen. Die tiefviolette Farbe von 3 wird der sehr intensiven Bande bei 18450 cm^{-1} im UV/VIS-Spektrum (' A_1 -' B_2 -Übergang im 4π - SMn_2 -Gerüst, C_{2v}) zugeschrieben.

3 enthält nach einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[4] den SO-Liganden als 4e-Donor in symmetrischer Brückenposition (Abb. 1). Das S-Atom ist über zwei kurze Bindungen an die beiden Mn-Atome gebunden (Mn1–S 212.6(2), Mn2–S 212.1(2) pm); mit 150.4(4) pm ist der S–O9-Abstand nur unwesentlich länger als im freien Molekül. Die Bindungswinkel Mn1–S–Mn2 bzw. Mn1–S–O9 und Mn2–S–O9 betragen 130.78(7) bzw. 114.4(2) und 114.8(2)°; damit liegen die vier Atome des zentralen Bindungsgerüsts SOMn_2 exakt in einer Ebene. Der Mn1–Mn2-Abstand von 386.2(1) pm schließt eine bindende Wechselwirkung aus^[5]. Die paarweise gegeneinander verdrehten CO-Liganden bilden einen Diederwinkel von 34.8°.

Schwefelmonoxid als 4-Elektronen-Brückenligand im Komplex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SO}\}^{**}$

Von *Ingo-Peter Lorenz**, *Johannes Messelhäuser*,
Wolfgang Hiller und *Klaus Haug*

In freiem Zustand ist Schwefelmonoxid äußerst instabil; seine Komplexstabilisierung wurde erstmals von *G. Schmid et al.* und *M. Höfle et al.* beschrieben^[1]. Uns gelang nun die Synthese von 3, des ersten SO-Komplexes mit symmetrischer SO-Brücke und sp^2 -hybridisiertem Schwefel (3z4e-System).

In Gegenwart des substitutionslabilen Solvenskomplexes **1a** wird Schwefelmonoxid in Lösung durch Thermo-lyse von Thiiran-S-oxid **2** bei Raumtemperatur^[2] erzeugt und als in Lösung licht- und luftempfindliches, schwarz-violettes, kristallines **3** abgefangen (ca. 10%); ergiebiger ist die Bestrahlung eines Gemisches aus dem Carbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Komplex **1b** und **2** in Petrolether (ca. 30%)^[3].

Der Bildungsweg von **3** ist noch ungeklärt. Wir vermuten primäre Koordination von **2** an **1** zu einem instabilen Zwischenprodukt, das sich unter C_2H_4 - und L-Eliminierung sowie Anlagerung der Lewis-Säure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ in **3** umwandelt. Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalyse, Massen-, $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und UV-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert. Das FD-Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/z 400. Im IR-Spektrum (KBr) treten außer den C_5H_5 - und CO-Banden ($\nu(\text{CO}) = 2010$ s, 1995 m-s, 1948 vs, 1923 vs, 1908 w, cm^{-1} ; (Pantan): 2027 s, 2019 w,

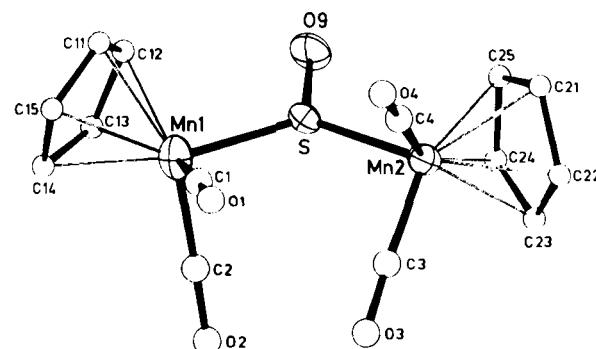
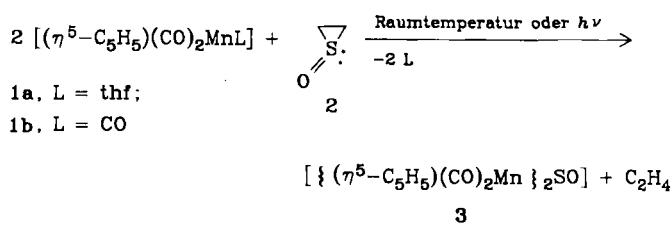


Abb. 1. Kristallstruktur von **3**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: S—O9 150.4(4), Mn1—S 212.6(2), Mn2—S 212.1(2), Mn1—Cl 176.3(7), Mn1—C2 178.6(7), C1—O1 116.3(7), C2—O2 115.2(7); Mn1—S—Mn2 130.78(7), Mn1—S—O9 114.4(2), Mn2—S—O9 114.8(2), S—Mn1—Cl 94.9(2), S—Mn1—C2 93.1(2), Mn1—C1—O1 177.5(6), Mn1—C2—O2 179.0(6). Die zwei unabhängigen Moleküle **3** zeigen innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Geometrie.

Aufgrund der trigonal-planaren Anordnung und der MnS-Doppelbindungsanteile ist **3** nicht als Organometall-Derivat von Sulfoxiden, sondern wegen der Isolobalbeziehung $O \leftrightarrow \sigma$ -(η^5 -C₅H₅)(CO)₂Mn als Derivat von Schwefeltrioxid **I** zu betrachten. Da auch im Komplex **II**^[10] trigonal-planare Schwefelumgebung vorliegt, kann eine isotypen Reihe der bekannten Verbindungen **I-IV** formuliert werden.



[*] Priv.-Doz. Dr. I.-P. Lorenz, Dipl.-Chem. J. Messelhäuser, Dr. W. Hiller,
Dipl.-Chem. K. Haug
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.