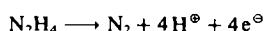


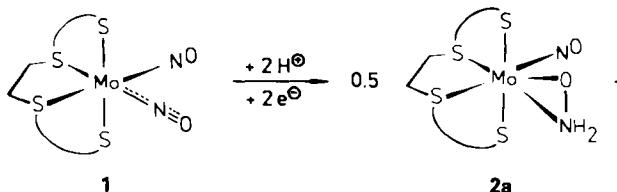
Abb. 2. δ_{NH} -Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von 2 bei 20°C in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

verhindern, zeigt aber andererseits, daß beide Mo-Zentren eine sehr ähnliche chemische Umgebung aufweisen müssen und sich nur durch die Stellung des NH_2O -Liganden in bezug auf das $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4)]$ -Fragment unterscheiden.

Überlegungen zur Bildungsweise von 2 machen das 1:1-Verhältnis beider Isomere verständlich: Die Reduktion 1 → 2 nach Gleichung (a) ist eine protonengekoppelte 2e^\ominus -Reduktion, wobei als Protonen- und Elektronenquelle Hydrazin fungiert:



Bei der Reduktion von 1 ist die Abwinkelung eines der beiden NO-Liganden zu erwarten^[8]. Dabei können 2a und 2b mit gleicher Wahrscheinlichkeit entstehen [Gl. (b)].



Von grundsätzlicher Bedeutung für das Verständnis des Reduktionsmechanismus und für die Bezeichnung des NH_2O -Liganden ist die Frage, ob bei der $\text{NO} \rightarrow \text{NH}_2\text{O}$ -Reduktion Metallelektronen beteiligt sind oder nicht. Den ^{95}Mo -Verschiebungen von 1 ($\delta = -512$) und 2 ($\delta = -395$) zufolge ändert sich bei der Reaktion nach Gleichung (a) die Oxidationsstufe des Mo-Zentrums praktisch nicht^[9]; somit kann es in beiden Fällen als Mo^{11} betrachtet werden. Das 15e-Fragment $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4)]$ wird dann in 1 durch den 3e-Donor $\text{N}\equiv\text{O}$: und in 2 isoelektronisch durch den 3e-Donor $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}^-$: stabilisiert, der demzufolge als Hydroxylaminyl-Ligand zu bezeichnen ist^[10].

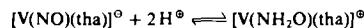
Die Umwandlung von 1 in 2 zeigt, daß die Reduktion von NO zur NH_2OH -Stufe in Metall-Oxidoreduktasen unter milden Bedingungen dann begünstigt sein sollte, wenn das Metallzentrum von Schwefelliganden umgeben ist und leicht seine Koordinationszahl wechseln kann.

Arbeitsvorschrift

925 mg (2.0 mmol) 1 [11] in 70 mL THF werden bei 20°C mit 0.08 mL (2.5 mmol) N_2H_4 versetzt. Unter N_2 -Entwicklung (GC, MS) entsteht nach ca. 2 h eine klare, orange-gelbe Lösung und in geringem Maß ein bräunlicher Niederschlag, der abfiltriert wird. Aus dem Filtrat werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen; der Rückstand wird in DMF aufgenommen. Überstichen dieser gelb-braunen Lösung mit ca. 20 mL Et_2O und Kühlen auf -30°C ergeben innerhalb von 3 d bernsteinfarbene Kristalle. IR (KBr): $\bar{\nu}_{\text{NH}} = 3240 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{\text{NO}} = 1635 \text{ cm}^{-1}$; FD-MS: m/z 468 (M^\oplus). Ausbeute 85% (korrekte Elementaranalysen).

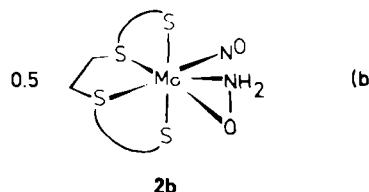
Eingegangen am 5. April 1988 [Z 2690]

- [1] a) Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 6, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 172; b) M. N. Hughes: The Inorganic Chemistry of Biological Processes, 2. Aufl., Wiley, New York 1981.
- [2] a) Vgl. dazu folgende Übersicht: K. Wieghardt, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* 3 (1984) 213; b) vgl. dazu die Reaktion



$(\text{H}_2\text{O}(\text{tha}) = 1,1',1''\text{-Nitritoltri-2-propanol}),$ für die ein 4e-Übergang $\text{V}' \not\equiv \text{V}''$ angenommen wird: K. Wieghardt, U. Quilitzsch, *Z. Naturforsch.* B36 (1981) 683.

- [3] Bei der elektrochemischen Reduktion von $[\text{M}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO}_2)]^\oplus$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}; \text{tpy} = \text{Terpyridyl}; \text{bpy} = \text{Bipyridyl}$) werden Zwischenstufen beobachtet, die mit der Bildung von $[\text{M}^{11}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{L})]^{2\oplus}$ ($\text{L} = \text{NH}_2\text{O}, \text{NHO}$) erklärt werden: W. R. Murphy, Jr., K. Takeuchi, M. H. Barley, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1041.
- [4] Wegen des chiralen Mo-Zentrums müssen sie als Enantiomerenpaar existieren.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von 2 · DMF: $P2_1/c$, $a = 1204.4(3)$, $b = 1579.7(4)$, $c = 1253.0(4)$ pm, $\beta = 117.44(2)^\circ$; $V_{\text{ber.}} = 2114(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$. $T = 213 \text{ K}$, $\lambda \text{MoK}\alpha$; ω -Scan; $3.0 < \omega < 15^\circ \text{ min}^{-1}$, $4 < 2\theta < 60^\circ$. Von 5982 unabhängigen Reflexen sind 4246 mit $F > 6\sigma(F)$. SHELXTL-PLUS, direkte Methoden, $R = 0.056$, $R_w = 0.040$. Die beiden H-Atome des NH_2O -Liganden wurden durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt; eines der beiden bildet eine Wasserstoffbrücke zum DMF-Solvat ($d_{\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}} = 184.5$ pm). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Mo1-N1 210.3(3), Mo1-O1 205.3(3), Mo1-N2 176.1(3), Mo1-S1 248.7(1), Mo1-S2 253.8(1), Mo1-S3 258.8(1), Mo1-S4 246.9(1), N1-O1 137.5(5), N2-O2 119.3(4); O1-Mo1-N1 38.6(1), N2-Mo1-O1 99.1(1), S3-Mo1-N2 173.0(1), N2-Mo1-N1 95.7(1), S1-Mo1-S4 154.0(1), S2-Mo1-S3 83.4(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53058, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, H. P. Beck, W. Milius, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 1551.



- [7] Ähnliche Abstände werden auch in anderen NH_2O -Komplexen gefunden [2a]. $d_{\text{N}-\text{O}}$ beträgt in NH_2OH 147(3) pm (C. A. Bunton, D. R. Llewellyn, *J. Chem. Soc.* 1953, 1692) und in $[\text{NH}_3\text{OH}]Cl$ 136.9(7) pm (R. Doss, R. van Eldik, H. Kelm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 925).
- [8] Vgl. dazu: J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* 79 (1979) 53.
- [9] Die ^{95}Mo -Verschiebungen überstreichen für Mo^{11} -Verbindungen einen Bereich von ca. 2000 ppm: H. Minelli, J. H. Enemark, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, A. G. Wedd, *Coord. Chem. Rev.* 68 (1985) 169. Ähnliche δ -Werte wurden auch bei anderen $[\text{Mo}^{11}(\text{S}_4)]$ -Komplexen beobachtet: D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, C. F. Campana, M. Haase, *Inorg. Chim. Acta* 141 (1988) 242.
- [10] Zur Nomenklatur (und den damit verbundenen Schwierigkeiten) siehe auch [2b].
- [11] Herkunft von 1: D. Sellmann, L. Zapf, J. Keller, M. Moll, *J. Organomet. Chem.* 289 (1985) 71.

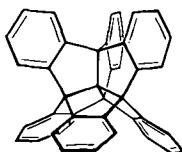
Centrohexaindan, der erste Kohlenwasserstoff mit topologisch nicht-planarer Molekülstruktur**

Von Dietmar Kuck* und Andreas Schuster

Wir berichten hier über die Synthese von Centrohexaindan-1 (Hexabenzohexacyclo[5.5.2.2^{4,10}.1^{1,7}.0^{4,17}.0^{10,17}]heptadecan) und einige Eigenschaften dieses einzigartigen Kohlenwasserstoffs.

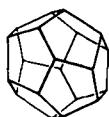
[*] Dr. D. Kuck, Dipl.-Chem. A. Schuster
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

[**] Benzolanellierte Centropolyquinane, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung siehe [13b].

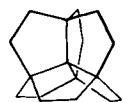


1

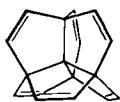
Wie Dodecahedran **2**^[1,2] unter den *sphärisch* anellierten Polyquinanen, so ist das „C₁₇-Hexaquinan“^[3] **3** das faszinierendste unter den *zentrisch* anellierten, sogenannten Centropolyquinanen^[4]. Im Gegensatz zu **1** sind centrohexacyclische Kohlenwasserstoffe wie das Centrohexaquinan **3** und das entsprechende Hexaen **4** bisher jedoch nicht synthetisiert worden, obwohl sie aufgrund ihrer besonderen Ringverknüpfung von erheblichem Interesse sind^[4-7].



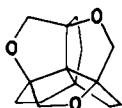
2



3



4

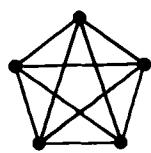


5

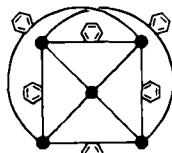
Die einzige bisher bekannte centrohexacyclische Verbindung ist der Triether **5**, der gleichzeitig von *Simmons et al.*^[8] und *Paquette et al.*^[9] synthetisiert wurde. Versuche zur Darstellung von **3** auf einem der Synthesen von **5** ähnlichen Wege^[8,9] waren bisher offenbar erfolglos. **1** ist als das Hexabenzo-Derivat von **4** der erste Kohlenwasserstoff mit centrohexacyclischer Molekülstruktur.

Die Faszination der Centrohexaquinan-Struktur von **1** besteht in der Anellierung von sechs Cyclopentanringen um ein zentrales, allen Ringen gemeinsames C-Atom^[4]. Das zentrale Neopantan-Gerüst wird entsprechend den sechs Kanten eines regulären Tetraeders von sechs o-Phenylen-Gruppen überbrückt, so daß das zentrale, quartäre C-Atom von vier weiteren, äquivalenten, quartären sp³-C-Atomen umgeben ist^[10] und daher ideale tetraedrische Koordination aufweisen sollte^[11]. Darüber hinaus sollte **1** im Grundzustand in Analogie zu dem von *Ermer*^[6] berechneten Hexaen **4** perfekte T_d-Symmetrie haben.

Centrohexaindane **1** vereinigt in sich eine Vielzahl bekannter niederer benzoanellierter Centropolyquinane (Centropolyindane). So sind in **1** drei 2,2'-Spirobiindane entlang den drei Raumachsen zu einem dreidimensionalen Kreuz verschmolzen, vierfach entartet sind Tribenzotriquinacen^[12] und Triptindan^[13] (*sym*-Tribenzo-[3.3.3]propellan) miteinander kondensiert, und schließlich enthält **1** drei Fenestrane (Tetrabenzo-[5.5.5.5]fenestrane, „Fenestrindane“)



a

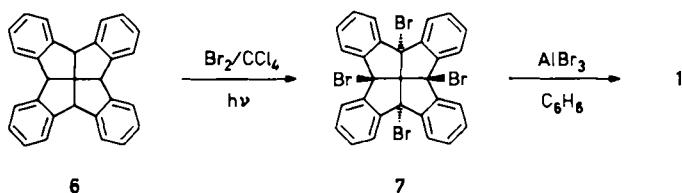


b

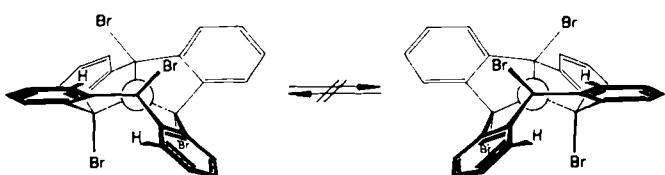
Abb. 1. a) Der Graph K₅; b) eine graphentheoretische Darstellung von **1**.

6^[14]. Es ist damit das erste, an allen vier Brückenköpfen kohlenstoffsubstituierte Fenestrane^[15].

Von besonderem Interesse ist das Molekülgerüst von **1** auch aus Sicht der Graphentheorie^[6]. Wie der Triether **5**^[6c, 8, 9] ist auch **1** ein topologisch nicht-planares Molekül. Die vollständige gegenseitige Verknüpfung der fünf Neopantan-C-Atome (Vertices) über die zentralen C-C-Bindungen und die peripheren o-Phenylenbrücken entspricht dem *Vollständigen Graphen* K₅ (Abb. 1a), dessen Verbindungslien nicht ohne gegenseitige Überschneidung in die Ebene projiziert werden können (Abb. 1b).



Die Synthese von **1** ist verblüffend einfach. Sie geht vom kürzlich vorgestellten Fenestrindan **6** aus, das über neun Stufen aus 1,3-Indandion und Dibenzylidenaceton in Grammengen zugänglich ist^[14]. **6** läßt sich mit Brom an allen vier Brückenköpfen glatt zum Tetrabromfenestrindan **7** funktionalisieren^[16]. Dies ist sehr überraschend, weil durch die an den Brückenköpfen paarweise *syn*-ständigen Bromatome eine hohe Torsionsspannung erzeugt werden sollte. In der Tat führt die doppelte 1,3-Wechselwirkung in **7** zu auf der NMR-Zeitskala statischer Konformation mit S₄-Symmetrie (Schema 1). Daher beobachtet man für die vier aromatischen Ringe im 300MHz-¹H-NMR-Spektrum kein AA'BB'-System wie bei **6**^[14], sondern ein ABCX-System, wobei jeweils ein *ortho*-Proton durch den benachbarten Benzolring besonders stark entschirmt wird^[17].



Schema 1. Konformere von **7**.

Erhitzt man **7** mit vier Äquivalenten AlBr₃ in Benzol, so entsteht unter vierfacher C-C-Verknüpfung das Centrohexaindane **1** in 50% Gesamtausbeute! Dabei werden salzartige Zwischenstufen durchlaufen, deren Strukturaufklärung interessante Details über bisher unbekannte Fenestrane-Ionen mit Carbenium-Zentren an den Brückenköpfen liefern sollte.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von Centrohexaindane **1**.

| |
|---|
| MS (EI, 70 eV): $m/z = 516$ (M^{+} , 100%), 515 (12), 439 (3), 258 (M^{+} , 4) |
| IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070$ (m), 3020 (m), 1470 (s), 755, 751 (s), 700 cm^{-1} (m) |
| ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): $\delta = 7.27, 7.79$ (AA'BB') |
| ¹³ C-NMR (75.8 MHz, CD ₂ Cl ₂): $\delta = 73.5$ (s, C ^a), 95.4 (s, C ^{centro}), 124.5 (d, C ^{ortho}), 129.1 (d, C ^{meta}), 148.6 (C ^{para}) |
| UV (<i>n</i> -Heptan, $c = 4 \cdot 10^{-5}$ mol L ⁻¹): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 276.5$ (5800), 269 (4950), 263 (3000), 257 nm (s) |

Die spektroskopischen Daten von **1** sind eindeutig (Tabelle 1). Obwohl die Löslichkeit für eine Verbindung dieser Molekülgröße ($C_{41}H_{24}$) und hochsymmetrischen Molekülgestalt im Vergleich zu den niederen Centropolyindanen^[12-14] recht groß ist, liegt der Schmelzpunkt oberhalb der üblichen Meßgrenze (420°C). Das Massenspektrum zeigt erwartungsgemäß keine nennenswerte Fragmentierung des Molekülgerüstes. Die Entartung aller sechs Indan-Einheiten von **1** manifestiert sich in den NMR-Spektren: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht aus nur einem AA'BB'-System für alle zwölf *ortho*- und *meta*-ständigen H-Atome; das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt nur fünf Signale für die insgesamt 41 C-Atome. Das UV-Spektrum von **1** ähnelt erwartungsgemäß denen der benzoanellierten Centrotri- und -tetraquinane^[12-14] und gibt keine Hinweise auf ausgeprägte elektronische Wechselwirkungen zwischen den sechs aromatischen π -Systemen.

Arbeitsvorschrift

7: Zu einer Suspension von 736 mg (2.0 mmol) **6** in 50 mL wasserfreiem CCl_4 werden unter Rühren 8.0 mL einer 1 M Lösung von Br_2 in CCl_4 getropft. Nach Zugabe von 4.0 mL Lösung entsteht eine homogene Lösung, aus der bei weiterer Zugabe das Tetrabromid **7** ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird ca. 20 min mit einer Photolampe (500 W) bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des zitronengelben Rückstands aus Toluol erhält man 865 mg **7** (63%) in Form farbloser Nadeln ($\text{Fp}=341^\circ\text{C}$).

1: Man löst 500 mg (0.73 mmol) **7** in 100 mL warmem, wasserfreiem Benzol und tropft im Laufe von 2 h bei 40°C 10.0 mL einer benzolischen 0.10 M AlBr_3 -Lösung hinzu. Intermediär entsteht ein orangeroter Komplex, der nach vollständiger AlBr_3 -Zugabe wieder in Lösung geht. Anschließend wird 40 h unter schwachem Rückfluß erhitzt. Nach hydrolytischer Aufarbeitung und Umkristallisation des hellgelben Rohprodukts aus 20 mL Xylo erhält man 300 mg **1** (80%) in Form farbloser Nadeln.

Eingegangen am 5. Mai 1988 [Z 2742]

- [1] a) R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4503; b) L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *ibid.* **105** (1983) 5446.
- [2] a) W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **99** (1987) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 451; b) W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F. Maier, *ibid.* **99** (1987) 484 bzw. **26** (1987) 452.
- [3] L. A. Paquette, R. A. Snow, J. L. Muthard, T. Cynkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1600.
- [4] P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4458.
- [5] O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang-Baur-Verlag, München 1981, Kap. 4.6.3.
- [6] a) F. Harary in A. T. Balaban (Hrsg.): *Chemical Applications of Graph Theory*, Academic Press, London 1976, Kap. 2; b) A. T. Balaban, *ibid.*, Kap. 3; c) J. Simon in R. B. King, D. H. Rouvray (Hrsg.): *Graph Theory and Topology in Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1987, S. 43.
- [7] W. Luef, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 543.
- [8] a) H. E. Simmons III, J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 287; b) S. A. Benner, J. E. Maggio, H. E. Simmons III, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1581.
- [9] L. A. Paquette, M. Vazeux, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 291.
- [10] Beispiele für die seltene zentrische Verknüpfung fünf quartärer, tetrakordinierter, jedoch nicht äquivalenter C-Atome: a) L. F. Pelosi, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4311; b) G. Maier, S. Pfriem, *Angew. Chem.* **90** (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 520; c) J. E. Maggio, H. E. Simmons III, J. K. Kouba, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1579.
- [11] Zu einer Diskussion ideal-tetraedrischer Koordination in Kohlenwasserstoffen siehe: a) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, Kap. 6; b) [7].
- [12] a) D. Kuck, *Angew. Chem.* **96** (1984) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 508.
- [13] a) D. Kuck, B. Paisdor, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **120** (1987) 589; b) B. Paisdor, H.-F. Grützmacher, D. Kuck, *ibid.* **121** (1988) 1307.
- [14] D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8107.
- [15] a) B. R. Venepalli, W. C. Agosta, *Chem. Rev.* **87** (1987) 399; b) K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 264.
- [16] 1 und 7 ergeben befriedigende Elementaranalysen.
- [17] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.46$ (m, 8 H), 7.50 (m, 4 H), 7.95 (d, 7.3 Hz, 4 H). Auch bei 130°C (Lösungsmittel $\text{CDCl}_3/\text{CDCl}_2$) ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7 keine Koaleszenz zu beobachten.

Synthese, Struktur und Reaktivität von $[\text{Mn}_2(\mu-\text{H})_2(\text{CO})_6(\mu-\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]^{**}$

Von Francisco J. García Alonso, Manuel García Sanz, Victor Riera*, Miguel Angel Ruiz, Antonio Tiripicchio* und Marisa Tiripicchio Camellini

Organoobergangsmetall-Verbindungen mit dem formal ungesättigten Strukturelement $M_2(\mu-\text{H})_2$ ($M=M$) eignen sich zur Untersuchung von Reaktionen kleiner Moleküle mit Metallzentren, wie z. B. die Chemie von $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\text{CO})_{10}]^{[1]}$ zeigt. Wir beschreiben hier Darstellung, Struktur und Reaktionsverhalten von $[\text{Mn}_2(\mu-\text{H})_2(\text{CO})_6(\mu-\text{dppm})]$ **1** ($\text{dppm}=\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$). Mn-Analoga von **1** sind selten – $[\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{CO})_4(\text{dppm})_2]^{[2]}$, $[\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{PPh}_2)(\text{CO})_6]^{[3]}$ und $[\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{CO})_6(\text{tedip})]^{[4]}$ (tedip = $(\text{EtO})_2\text{POP}(\text{OEt})_2$) –, und über ihre Reaktivität ist wenig bekannt.

Reduktion von $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})]^{[5]}$ mit vier Äquivalenten $\text{Li}[\text{HBET}_3]$ in THF bei 0°C ergibt in 50–60% Ausbeute die rotviolette Verbindung **1**. Die Struktur von **1** im Kristall (Abb. 1)^[6] ist durch einen Mn-Mn-Abstand von 2.699(2) Å charakterisiert, was einer formal ungesättigten Struktur entspricht, wie sie aufgrund der Elektronenbilanz zu erwarten ist. Dementsprechend reagiert **1** unter milden Bedingungen mit einer Vielfalt kleiner Moleküle (siehe Schema 1).

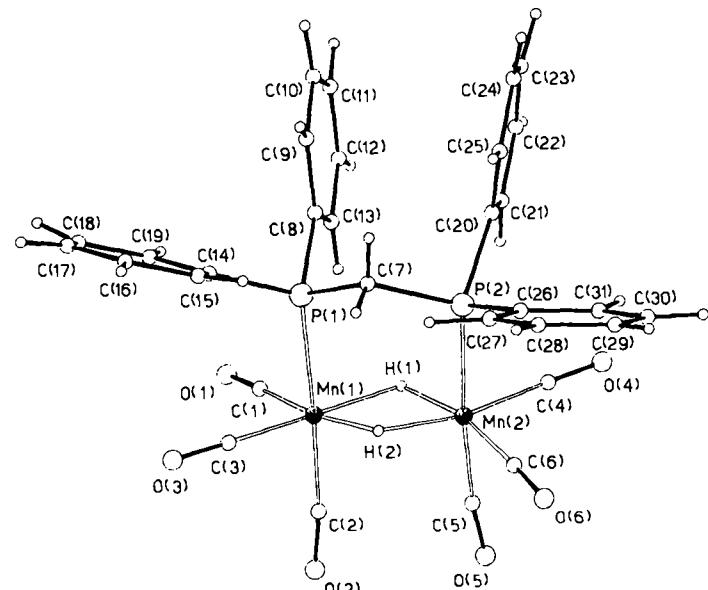


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Struktur von $[\text{Mn}_2(\mu-\text{H})_2(\text{CO})_6(\mu-\text{dppm})]$. 1. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mn1-Mn2 2.699(2), Mn1-P1 2.308(3), Mn2-P2 2.326(3), Mn1-C1 1.784(6), Mn1-C2 1.818(6), Mn1-C3 1.791(6), Mn2-C4 1.801(6), Mn2-C5 1.804(6), Mn2-C6 1.791(5), Mn1-H1 1.76(5), Mn2-H1 1.59(5), Mn1-H2 1.81(5), Mn2-H2 1.68(5); H1-Mn1-H2 71(2), H1-Mn2-H2 78(2), Mn1-H1-Mn2 107(3), Mn1-H2-Mn2 102(2).

Umsetzung mit $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SH}$ ergibt unter H_2 -Eliminierung den μ -Hydrido, μ -thiolato-Komplex **2a**. Reaktionen von **1** mit $t\text{BuNC}$ führen unter intramolekul-

[*] Dr. V. Riera, Dr. F. J. García Alonso, Dr. M. García Sanz, Dr. M. A. Ruiz
Departamento de Química Organometálica, Universidad E-33071 Oviedo (Spanien)
Prof. A. Tiripicchio, Dr. M. Tiripicchio Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del C.N.R.
Viale delle Scienze, 43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica und vom italienischen Ministero della Pubblica Istruzione gefördert.