

- [1] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. J. Keller, *Phys. (Paris) Lett.* 36 (1975) L69.
 [2] T. M. Goodby, T. M. Leslie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 110 (1984) 175.
 [3] D. M. Walha, R. T. Vohra, N. A. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7424.
 [4] K. Yamamura, Y. Okada, S. Ono, M. Watanabe, I. I. Tabushi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 443.
 [5] a) J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 833; b) M. A. Ciriano, P. Espinet, E. Lalinde, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Mol. Struct.*, im Druck.
 [6] R. M. Cedré, J. Sales, X. Solans, M. J. Font-Altaba, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1351.
 [7] 45 min, Pd/Azin = 1/1; **2** wies eine S_C-Phase im Bereich von 117.0 bis 142.8 °C auf.
 [8] Erläuterung zur Nomenklatur der Isomere: *cis/trans* bezieht sich auf die Orientierung der Liganden relativ zum (Pd-Carboxylato)₂-Ring, *R* beschreibt die absolute Konfiguration des 2-Chlorpropionatlignanden, Δ/Λ wird in Analogie zur D/L-Nomenklatur bei oktaedrischen Komplexen (siehe beispielsweise E. J. Corey, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2620) zur Unterscheidung der beiden Isomere von *trans*-(*R,R*)-**5** verwendet.
 [9] Die Meßzelle bestand aus SnO₂-beschichteten Glasplatten, auf denen ein dünner Film aus Nylon 6/6 aufgetragen war. Eine der Platten wurde in eine Richtung gestrichen, um den Nylon-Film zu dehnen und eine anisotrope ausgerichtete Oberfläche zu bekommen. **5** wurde dann in isotropem Zustand mit einem Kapillarheber in die Zelle eingebracht und langsam in die S_A-Phase heruntergekühlt (0.2 K min⁻¹). Es wurde eine recht gute Ausrichtung über den gesamten Probenbereich erreicht.
 [10] Untersuchungen bei höherem Feld waren nicht möglich, weil sich das Material schon bei mittleren Feldstärken teilweise zersetzte.
 [11] Jin-Zhi Xue, M. A. Handschy, N. A. Clark, *Ferroelectrics* 73 (1987) 305.
 [12] J. W. Goodby, J. S. Patel, T. M. Leslie, *Ferroelectrics* 59 (1984) 121, zit. Lit.

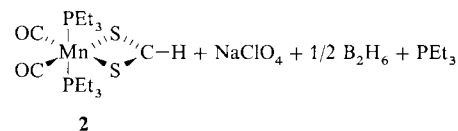
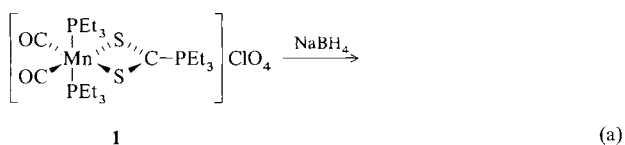
Ein Phosphan-Dithioformiat-Addukt als verbrückender 5e-Ligand in [Mn₂(CO)₆{S₂C(H)P(cyclo-C₆H₁₁)₃}₂]^{**}

Von Daniel Miguel, Jesús A. Miguel, Víctor Riera* und Xavier Solans

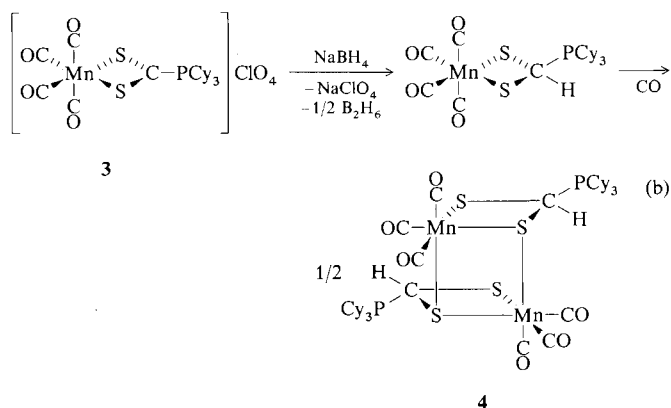
Es ist wohlbekannt, daß koordinierte Trialkylphosphonodithiocarboxylato-Liganden S₂CPR₃ am Kohlenstoffatom nucleophil unter Bildung koordinierter 1,1-Dithiolato-Liganden wie Xanthogenaten, Dithio- und Trithiocarboxylaten angegriffen werden können^[1]. Wenn bei diesen Reaktionen das Hydrid-Ion als Nucleophil verwendet wird, können zwei Arten von Produkten erhalten werden: Entweder ersetzt das Hydrid-Ion die Phosphoniogruppe unter Bildung eines koordinierten Dithioformiat-S₂CH, oder die PR₃-Gruppe bleibt am Kohlenstoff gebunden und ein [⊖]S₂C(H)PR₃-Ligand entsteht. Der Reaktionsverlauf scheint sowohl von strukturellen als auch von elektronischen Faktoren abzuhängen^[2, 3]. Wir berichten hier über erste Ergebnisse einer Untersuchung der Hydridaddition an S₂CPR₃-Liganden (R = Cyclohexyl(Cy), Et) in oktaedrischen Mangan(I)-Komplexen, bei der eine spontane Dimerisierung einer zweikernigen Mn^I-Verbindung mit zwei unsymmetrisch verbrückenden, η²,η¹-koordinierten 5e-Liganden [⊖]S₂C(H)PCy₃ führt.

Die Reaktion des *cis,trans*-Komplexes **1** mit NaBH₄ [Gl.(a)] ergibt eine leuchtend rote Lösung des Dithioformiat-

tokomplexes **2**, der in Form roter Kristalle isoliert werden kann. Die analytischen und spektroskopischen Daten^[4] stimmen mit der für **2** in Gleichung (a) formulierten Struktur gut überein. Behandelt man dagegen den Komplex *cis*-**3**^[5]



mit NaBH₄ [Gl. (b)], so erhält man eine gelbe Lösung, aus der der zweikernige Komplex **4** als kristalliner Feststoff isoliert werden kann.



Das IR-Spektrum von **4** zeigt fünf ν_{CO}-Banden mit einem Muster, das mit einer Mn₂(CO)₆-Gruppe im Einklang ist; die verfügbaren spektroskopischen Daten^[4] lieferten jedoch keine ausreichenden Informationen über die Struktur dieser Verbindung. Daher wurde ein Kristall von **4** röntgenographisch untersucht^[6]; das Ergebnis ist in Abbildung 1 gezeigt.

Verbindung **4** ist ein Dimer, in dem jedes [⊖]S₂C(H)PCy₃-Ion als (η²-S,S')-Chelatligand an ein Manganatom koordiniert.

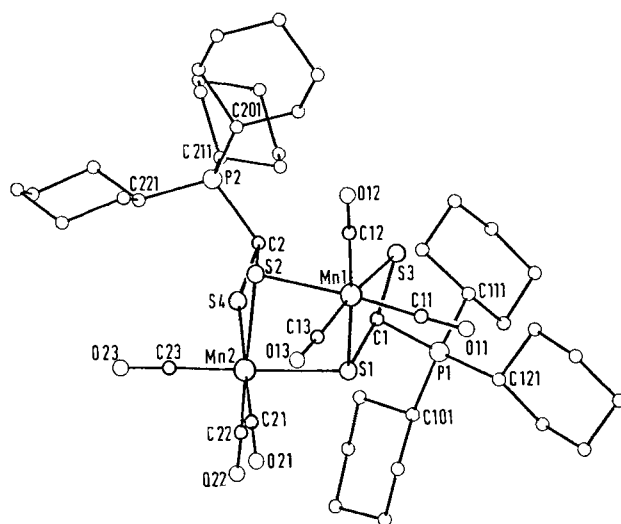


Abb. 1. Struktur des Kations von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1-S1 2.379(2), Mn1-S2 2.426(2), Mn1-S3 2.388(2), Mn2-S1 2.445(2), Mn2-S2 2.410(2), Mn2-S4 2.375(2), C1-S1 1.827(7), C1-S3 1.816(7), C2-S2 1.826(7), C2-S4 1.828(7); S1-Mn1-S2 83.3(1), S1-Mn1-S3 75.1(1), S2-Mn1-S3 95.0(1), S1-Mn2-S2 82.3(1), S1-Mn2-S4 96.0(1), S2-Mn2-S4 75.0(1), Mn1-S1-Mn2 94.2(1), Mn2-S1-C1 110.8(2), Mn1-S2-Mn2 93.9(1), Mn1-S2-C2 108.9(2), S1-C1-S3 105.8(3), S2-C2-S4 105.7(3).

[*] Prof. Dr. V. Riera, Dr. D. Miguel
 Departamento de Química Organometálica, Universidad de Oviedo
 E-33071 Oviedo (Spanien)
 Dr. J. A. Miguel
 Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Valladolid
 E- 47005 Valladolid (Spanien)
 Prof. Dr. X. Solans
 Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales
 Universidad de Barcelona
 Martí y Franqués s/n, E-08028 Barcelona (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom C.A.I.C.Y.T. gefördert.

niert ist und eines seiner Schwefelatome zugleich als Brücke zur Bindung des anderen Manganatoms dient, so daß ein Mn_2S_2 -Viereck entsteht mit Mn-S-Abständen von 2.379(2) bis 2.445(2) Å, die nicht sehr von jenen im Komplex $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}(\text{SMe})\text{NMe})_2]^{[7]}$ abweichen. Beide Manganatome sind oktaedrisch koordiniert, und der Mn1-Mn2-Abstand ist groß genug, um jede signifikante Wechselwirkung zwischen ihnen auszuschließen. Das Molekül besteht aus zwei Tricarbonylmangan-Einheiten, die durch zwei verbrückende $[\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PCy}_3]^\ominus$ -Liganden zusammengehalten werden. Da keine Mn-Mn-Bindung existiert, muß jede Brücke fünf Elektronen zur Verfügung stellen, damit die 18e-Regel erfüllt ist. Die Carbonylliganden jeder $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppe sind *facial* angeordnet mit C-Mn-C-Winkeln nahe 90° , und die sechs Mn-C_{Carbonyl}-Abstände liegen im üblichen Bereich. Im Gegensatz dazu weichen die Positionen der Schwefelatome beträchtlich von den idealen oktaedrischen ab, was auf den kleinen „Biß“ des Chelatliganden zurückzuführen ist (Winkel S3-Mn1-S1 = 75.1(1), S4-Mn2-S2 = 75.0(1)°).

Die Wasserstoffatome H1 und H2 an den zentralen Kohlenstoffatomen der Liganden sind nahe an einem Mangan- und drei Schwefelatomen, die Abstände (Tabelle 1) sind kür-

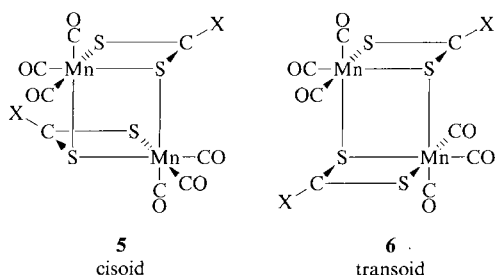
Tabelle 1. Wichtige Abstände [Å] zwischen den zentralen H-Atomen von **4** und anderen Atomen. H1 ist das H an C1, H2 das an C2.

H1-C1	1.06(6),	H1-S1	2.36(2),	H1-S3	2.39(2),	H1-S4	2.55(2),	H1-Mn2	3.29(1),
H2-C2	1.13(6),	H2-S2	2.34(2),	H2-S3	2.37(2),	H2-S4	2.35(2),	H2-Mn1	3.09(1)

zer als die Summen der van-der-Waals-Radien der betreffenden Atome. Dies deutet auf eine gewisse Wechselwirkung zwischen diesen Wasserstoffatomen und den Mangan- und Schwefelatomen hin, was auch einige ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften wie die Lage des ^1H -NMR-Signals dieser Wasserstoffatome bei tieferem Feld ($\delta = 9.29$) als in anderen $[\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PR}_3]^\ominus$ -Komplexen ($\delta = 5.20$ – 6.25)^[3,8–10] und seine Verbreiterung, durch die der Nachweis der P-H-Kopplung verhindert wird, erklären könnte.

Die Bildung von **4** kann durch den in Gleichung (b) gezeigten zweistufigen Mechanismus erklärt werden. Zunächst wird durch Hydridaddition an das Kohlenstoffatom des S_2PCy_3 -Liganden der neutrale, nicht isolierbare Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PCy}_3)]$ gebildet. Dann erfolgt eine Dimerisierung, bei der ein Carbonylligand an jedem Manganatom durch ein Schwefelatom des Chelatliganden des anderen Manganatoms ersetzt wird.

Unseres Wissens ist **4** der erste Komplex, in dem ein Phosphan-Dithioformiat-Addukt als verbrückender 5e-Ligand agiert. Allerdings konnte diese Art der Dimerisierung (spontan oder thermisch induziert) schon früher in anderen Mangankomplexen mit 1,1-Dithiolato-Liganden wie S_2CSMe und $^\ominus\text{S}_2\text{CNR}_2$ beobachtet werden^[7,11,12]. Es sei darauf hingewiesen, daß im Endprodukt dieser Dimerisierung die beiden Chelatliganden sowohl cisoid, **5**, als auch transoid, **6**, angeordnet sein können. Die Faktoren, die zu der einen oder anderen Struktur führen, sind jedoch noch nicht sehr gut



verstanden. Bei **4** könnten die intramolekularen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome mit den Mangan- und Schwefelatomen eine signifikante Rolle für die Bildung der cisoiden^[13] Konfiguration spielen, da diese Wechselwirkungen in der transoiden Anordnung nicht möglich sind. Jedoch sollte angemerkt werden, daß solche Wasserstoff-Wechselwirkungen in den anderen bekannten dimeren Strukturen (ob cisoid oder transoid) nicht auftreten.

Eingegangen am 20. Februar 1989 [Z 3184]

- [1] C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 4166.
- [2] C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli, A. Orlandini, G. Scapacci, *J. Organomet. Chem.* **233** (1982) 233.
- [3] C. Bianchini, A. Meli, P. Daporto, A. Tofanari, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3677.
- [4] Ausgewählte analytische und spektroskopische Daten: **2**: 90% Ausbeute, korrekte C,H-Analyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{MnO}_2\text{P}_2\text{S}_2$; IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1919s, 1853s; ^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 10.64 (t, 1H, S_2CH ; $J(\text{P-H})$ = 7.3 Hz), 1.86 (m, 12H, CH_2), 1.13 (m, 18H, CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ = 49.3(s). Die Struktur von **2** wurde kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. – **4**: 89% Ausbeute, korrekte C,H-Analyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Mn}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$; IR (THF): $\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2006s, 1984vs, 1912s, 1895vs, 1887sh; ^1H -NMR: δ = 9.26 (br. s, 2H, S_2CH), 3.1–1.3 (m, 66H, Cyclohexyl-H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 28.0(s).
- [5] D. Miguel, V. Riera, J. A. Miguel, C. Bois, M. Philoche-Levisalles, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2875.
- [6] Kristallstrukturdaten für **4** ($M = 993.09$): monoklin, $a = 22.670(4)$, $b = 12.694(2)$, $c = 16.426(3)$ Å, $\beta = 91.46(2)^\circ$, $V = 4725.1$ Å³; Raumgruppe $P2_1/a$, $\rho_{\text{ber}} = 1.396$ g cm^{-3} , $Z = 4$, $F(000) = 2096$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7169$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.49$ cm^{-1} ; $T = 288$ K. 3435 Reflexe im Bereich von $2 \leq \theta \leq 25^\circ$, 3272 beobachtet ($I \geq 2.5 \sigma(I)$). $R = 0.045$ ($R_w = 0.046$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53775, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] S. R. Finimore, R. Goddard, S. D. Killops, S. A. R. Knox, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1247.
- [8] H. Werner, W. Bertleff, *Chem. Ber.* **113** (1980) 267.
- [9] C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 4161.
- [10] T. Ashworth, E. Singleton, M. Laing, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 875.
- [11] K. Tanaka, Y. Miya-Uchi, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 1545.
- [12] E. W. Abel, M. O. Dunster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 98.
- [13] Das Entstehen einer nennenswerten Menge des transoiden Isomers kann aufgrund der spektroskopischen Daten ausgeschlossen werden. Der Bereich der Carbonylaborption im IR-Spektrum ist hier sehr informativ: Für die zentrosymmetrische transoide Struktur (Punktgruppe C_i) werden drei Banden (3 A_u) [12], für die nicht zentrosymmetrische cisoidale Struktur (Punktgruppe C_2) sechs Banden (3A + 3B) erwartet. Bei Verbindung **4** werden fünf Banden beobachtet, was mit der Annahme zufälliger Entartung eindeutig für die cisoidale Struktur spricht. Da sich die IR- und ^1H -NMR-Lösungsspektren von **4** direkt aus der Reaktionsmischung kristallisieren und aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert nicht unterscheiden, kann geschlossen werden, daß, wenn überhaupt, höchstens kleinere Anteile an transoidem Isomer bei der Dimerisierung gebildet werden.

Hydrooligomerisierung von Alkinen – eine neue katalytische Reaktion mit $[\text{Co}(\text{py})_6]^\oplus$ als Promotor in Gegenwart von Wasserstoff**

Von Paolo Biagini, Anna M. Caporusso, Tiziana Funaioli und Giuseppe Fachinetti*

Neutrale Co^{I} -Halbsandwichkomplexe des Typs $[\text{YCoL}_2]$ ($\text{Y} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$ oder ein anderer 6-Elek-

*] Prof. Dr. G. Fachinetti, Dr. P. Biagini, Prof. Dr. A. M. Caporusso, Dr. T. Funaioli
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Università di Pisa
Via Risorgimento, 35, I-56100 Pisa (Italien)

**] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Pubblica Istruzione, Rom, gefördert. Wir danken Professor F. Calderazzo für hilfreiche Diskussionen.