

- [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. Walba, 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. Ceder, 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)<sub>2</sub>-Ring, *R* beschreibt die absolute Konfiguration des 2-Chlorpropionatoliganden,  $\Delta/\Lambda$  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 Melzelle bestand aus SnO<sub>2</sub>-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<sup>-1</sup>). 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 zersetze.
  - [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.

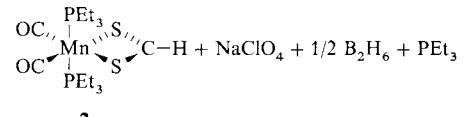
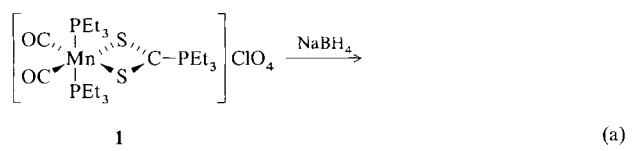
## Ein Phosphan-Dithioformiat-Addukt als verbrückender 5e-Ligand in $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6\{\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3\}_2]^{**}$

Von *Daniel Miguel, Jesús A. Miguel, Victor Riera\**  
und *Xavier Soláns*

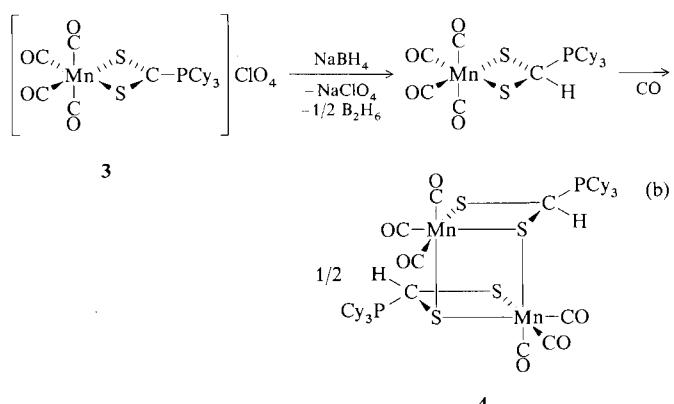
Es ist wohlbekannt, daß koordinierte Trialkylphosphonio-niodithiocarboxylato-Liganden  $S_2CPR_3$  am Kohlenstoff-atom nucleophil unter Bildung koordinierter 1,1-Dithiolato-Liganden wie Xanthogenaten, Dithio- und Trithiocarbonaten angegriffen werden können<sup>[1]</sup>. Wenn bei diesen Reaktionen das Hydrid-Ion als Nucleophil verwendet wird, können zwei Arten von Produkten erhalten werden: Entweder ersetzt das Hydrid-Ion die Phosphoniogruppe unter Bildung eines koordinierten Dithioformiats  $^0S_2CH$ , oder die  $PR_3$ -Gruppe bleibt am Kohlenstoff gebunden und ein  $^0S_2C(H)PR_3$ -Ligand entsteht. Der Reaktionsverlauf scheint sowohl von strukturellen als auch von elektronischen Faktoren abzuhängen<sup>[2, 3]</sup>. Wir berichten hier über erste Ergebnisse einer Untersuchung der Hydridaddition an  $S_2CPR_3$ -Liganden (R = Cyclohexyl(Cy), Et) in oktaedrischen Mangan(I)-Komplexen, bei der eine spontane Dimerisierung einer zweikernigen  $Mn^1$ -Verbindung mit zwei unsymmetrisch verbrückenden,  $\eta^2, \eta^1$ -koordinierten Se-Liganden  $^0S_2C(H)PCy_3$  führt.

Die Reaktion des *cis,trans*-Komplexes 1 mit  $\text{NaBH}_4$  [Gl.(a)] ergibt eine leuchtend rote Lösung des Dithioformia-

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



mit  $\text{NaBH}_4$  [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  $\nu_{\text{co}}$ -Banden mit einem Muster, das mit einer  $\text{Mn}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe im Einklang ist; die verfügbaren spektroskopischen Daten<sup>[4]</sup> lieferten jedoch keine ausreichenden Informationen über die Struktur dieser Verbindung. Daher wurde ein Kristall von **4** röntgenographisch untersucht<sup>[6]</sup>; das Ergebnis ist in Abbildung 1 gezeigt.

Verbindung **4** ist ein Dimer, in dem jedes  ${}^3\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PCy}_3$ -Ion als  $(\eta^2\text{-S},\text{S}')$ -Chelatligand an ein Manganatom koordiniert ist.

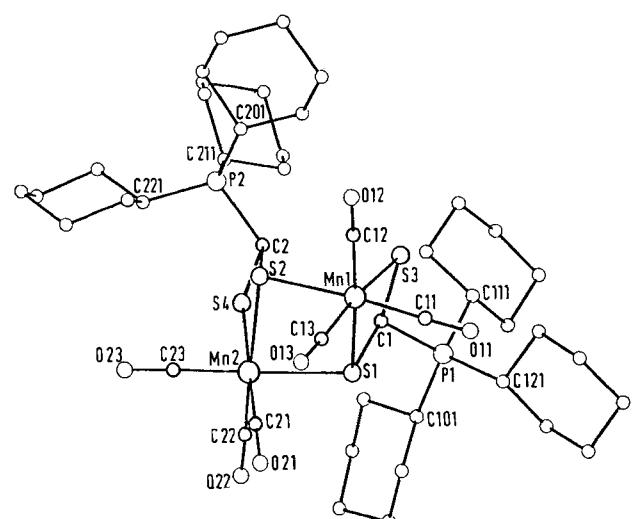


Abb. 1. Struktur des Kations von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Mn1-S1 2.379(2), Mn1-S2 2.426(2), Mn1-S3 2.388(2), Mn2-S1 2.445(2), Mn2-S2 2.410(2), Mn2-S4 2.375(2), C1-S1 1.827(7), C1-S3 1.816(7), C2-S2 1.826(7), C2-S4 1.828(7); S1-Mn1-S2 83.3(1), 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  
33071 Oviedo (Spain).

E-33071 Oviedo (Spanien)  
Dr. J. A. Miguel  
Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Valladolid

Prof. Dr. X. Solàns  
Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales  
Universidad de Barcelona

[\*\*] 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  $\text{Mn}_2\text{S}_2$ -Viereck entsteht mit Mn-S-Abständen von 2.379(2) bis 2.445(2) Å, die nicht sehr von jenen im Komplex  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC(SMe)NMe}_2)]^{17}$  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  $[\text{S}_2\text{C(H)PCy}_3]^\ominus$ -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<sub>Carbonyl</sub>-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 kürz-

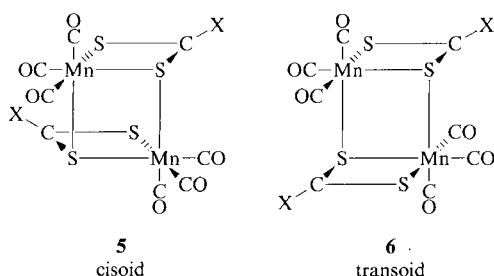
Tabelle 1. Wichtige Abstände [Å] zwischen den zentralen H-Atomen von **4** und anderen Atomen. H1 ist das H an C1, H2 das an C2.

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  $^1\text{H}$ -NMR-Signals dieser Wasserstoffatome bei tieferem Feld ( $\delta = 9.29$ ) als in anderen  $[\text{S}_2\text{C(H)PR}_3]^\ominus$ -Komplexen ( $\delta = 5.20$ –6.25)<sup>[3, 8–10]</sup> 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  $\text{S}_2\text{PCy}_3$ -Liganden der neutrale, nicht isolierbare Komplex  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{C(H)PCy}_3)]$  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  $\text{S}_2\text{CSMe}$  und  $^{\ominus}\text{S}_2\text{CNR}_2$  beobachtet werden<sup>[17, 11, 12]</sup>. 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<sup>[13]</sup> 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.

Ein 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. Dapporto, 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):  $\nu_{\text{max}}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1919s, 1853s$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.64$  (t, 1H,  $\text{S}_2\text{CH}$ ),  $J(\text{P-H}) = 7.3$  Hz, 1.86 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.13 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 49.3$  (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):  $\nu_{\text{max}}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2006s, 1984vs, 1912s, 1895vs, 1887sh$ ;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 9.26$  (br. s, 2H,  $\text{S}_2\text{CH}$ ), 3.1–1.3 (m, 66H, Cyclohexyl-H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 28.0$  (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,  $\beta = 91.46(2)^\circ$ ,  $V = 4725.1$  Å<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $\varrho_{\text{ber}} = 1.396$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 2096$ ,  $\lambda(\text{Mo}_K) = 0.7169$  Å,  $\mu(\text{Mo}_K) = 8.49$  cm<sup>-1</sup>;  $T = 288$  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. Finnimore, 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 Carbonylabsorption im IR-Spektrum ist hier sehr informativ: Für die zentrosymmetrische transoide Struktur (Punktgruppe  $C_i$ ) werden drei Bänder ( $3 \text{ A}_1$ ) [12], für die nicht zentrosymmetrische cisidoide Struktur (Punktgruppe  $C_2$ ) sechs Bänder ( $3\text{A}_1 + 3\text{B}_1$ ) erwartet. Bei Verbindung **4** werden fünf Bänder beobachtet, was mit der Annahme zufälliger Entartung eindeutig für die cisidoide Struktur spricht. Da sich die IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Lösungsspektren von **4** direkt aus der Reaktionsmischung kristallisiert und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /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. Caporosso, Tiziana Funaioli und Giuseppe Fachinetti\*

Neutrale  $\text{Co}^1$ -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. Caporosso, 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.