

Solbildung erhitzt. Dieses wurde anschließend in zwei Schritten zersetzt; zunächst wurde 5 h auf 200 °C erhitzt, danach 5 h auf 500 °C; zum Abschluß wurde an Luft 10 h bei 850 °C calciniert. Bei der Imprägnierung wurden Nickelnitrat, Zitronensäure und Ethylenglycol zu einer wäßrigen Suspension des Perowskites $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ gegeben, der zuvor nach der Citratmethode hergestellt worden war. Die Suspension wurde zur Trockne eingedampft und bei 850 °C an Luft 5 h calciniert. Der Gehalt an Ni-Metall betrug in allen drei Katalysatoren 8.1 Gew.-%. Der $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, der zum Vergleich eingesetzt wurde, wurde nach dem Imprägnierverfahren unter Einsatz von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sumitomo Chemical Co., NK-124) hergestellt. Der Ni-Gehalt betrug 11.5 Gew.-%.

Die Struktur der Katalysatoren wurde durch Röntgenbeugung an Pulvern (MAC-Science-MXP-18-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (PHI-5000-Spektrometer, $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung, Elektronenkanone zur Ladungskompensation an der Probenfläche) untersucht. Die Größe der Oberfläche der Katalysatoren wurde mit der N_2 -BET-Methode mit einem Micromeritics-Modell 2200 bestimmt, und es ergab sich in allen Fällen fast der gleiche Wert von $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Alle Katalysatoren wurden bei 800 °C in einer Mischung von Luft (2.4 L h^{-1}) und CH_4 (1.0 L h^{-1}) unter Verwendung eines Quarzreaktors geprüft. 300 mg des Katalysators wurden in 2 mL Quarzwolle dispergiert, um Sintern und Verstopfen des Reaktors zu vermeiden. Proben des Produktgases wurden direkt hinter dem Reaktor entnommen und zur Analyse in einen Gaschromatographen injiziert. Die Selektivitäten für C_2 -Verbindungen, CO_2 , CO und H_2 wurden, basierend auf der Zahl an Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen in CH_4 , berechnet.

Eingegangen am 16. August 1995 [Z 8313]

Stichworte: Katalyse · Methanoxidation · Nickelverbindungen · Perowskite · Synthesegase

- [1] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell, P. D. F. Vernon, *Nature* **1990**, *344*, 319–321.
- [2] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1991**, *132*, 117–127.
- [3] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *Science* **1993**, *259*, 343–346.
- [4] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *J. Catal.* **1993**, *139*, 326–328.
- [5] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3644–3646.
- [6] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A. T. Ashcroft, P. D. Battle, *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 299–305.
- [7] T. Hayakawa, A. G. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki, K. Takehira, *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 307–317; K. Takehira, T. Hayakawa, H. Harihara, A. G. Andersen, K. Suzuki, M. Shimizu, *Catal. Today* **1995**, *24*, 237–242.
- [8] D. R. Penn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *9*, 29–40.
- [9] J. R. Rostrup-Nielsen in *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 5 (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1984**, S. 1–117.
- [10] M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 2757–2769.

Modellverbindungen für die homogene Hydrodesulfurierung von Benzothiophen: Insertion von Mangan in die S-C(Aryl)-Bindung**

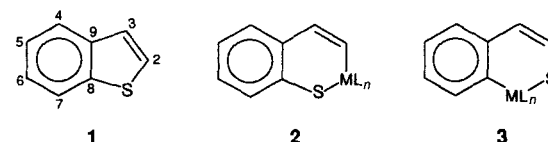
Conor A. Dullaghan, Shouheng Sun, Gene B. Carpenter, Brandon Weldon und Dwight A. Sweigart*

Die große technische Bedeutung der heterogenen Hydrodesulfurierung (HDS)^[1] war Auslöser für die Entwicklung zahlreicher homogener Modellsysteme^[2]. Von besonderem Interesse ist hierbei die Aktivierung von Thiophen(T)-, Benzothiophen-

[*] Prof. D. A. Sweigart, Prof. G. B. Carpenter, C. A. Dullaghan, S. Sun, B. Weldon
Department of Chemistry, Brown University
Providence, RI 02912 (USA)
Telefax: Int. + 401/863-2594

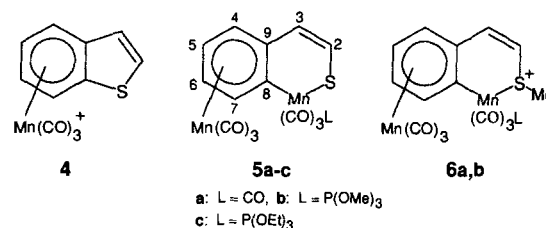
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) (CHE-9400800) gefördert. Die Ausrüstung zur Kristallstrukturuntersuchung wurde mit Mitteln der NSF (CHE-8206423) und der National Institutes of Health (RR-06462) erworben.

(BT)- und Dibenzothiophen(DBT)-Derivaten. Alle drei schwefelhaltigen Moleküle sind relevant für die HDS, BT und DBT jedoch in besonderem Maße, da sie schwieriger entschwefelt werden und daher häufiger in fossilen Brennstoffen anzutreffen sind. Der entscheidende Schritt bei der HDS ist die Spaltung der S-C-Bindungen, möglicherweise über eine Koordination an ein Metallzentrum und anschließende Insertion in die S-C-Bindung. Entscheidend für den Bindungsbruch scheint eine Präkoordination des Metallatoms an das Schwefelatom der Thiopheneinheit zu sein^[3–5]. Im Falle von BT **1** sind einige Beispiele für eine Insertion von Metallkomplexfragmenten ML_n ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pt}$ ^[3b, 5, 6]) in die S-C(Vinyl)-Bindung unter Bildung von **2** bekannt. Die Bildung von **3** unter Spaltung der



S-C(Aryl)-Bindung hat man bislang nicht beobachtet. Die Kristallstruktur von $[(\text{BT})\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]$ ^[4], $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, in dem das Rheniumatom η^1 and das Schwefelatom koordiniert ist, legt nahe, daß die η^1 -S-Koordination selektiv die S-C(Vinyl)-Bindung schwächt, die S-C(Aryl)-Bindung jedoch nicht beeinflusst, was die Bildung von **2** und die Abwesenheit von **3** erklären könnte^[6a]. Wir präsentieren nun ein Beispiel für die glatte Insertion eines Metallatoms in die S-C(Aryl)-Bindung von BT unter Bildung von Komplexen des Typs **3**.

$[(\eta^6\text{-Polyaren})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Ionen, in denen der Polyarenligand ein Naphthalinderivat ist, wandeln sich mit einem Moläquivalent Reduktionsmittel in *syn*-faciale zweikernige $[(\eta^4, \eta^6\text{-Polyaren})\text{Mn}_2(\text{CO})_5]$ -Komplexe mit einer Mn-Mn-Bindung um^[7]. In Analogie dazu erwarteten wir durch Reduktion des leicht erhältlichen $[\eta^6\text{-BT})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Ions **4**^[8] einen zweikernigen η^4, η^5 -BT-Komplex. Überraschenderweise entsteht bei der Reduktion von **4** mit Cobaltocen in einer Kohlenmonoxidatmosphäre in hoher Ausbeute der zweikernige Komplex **5a** mit einer in die S-C(Aryl)-Bindung des BT-Moleküls inserierten $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Einheit. In einer Stickstoffatmosphäre und in Gegenwart eines Moläquivalents $\text{P}(\text{OR})_3$ erhält man die entsprechenden zweikernigen Produkte **5b** und **5c** mit einem in die



S-C(Aryl)-Bindung inserierten $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$ -Komplexfragment. **5b** und **5c** konnten in ähnlichen Ausbeuten auch thermisch direkt aus **5a** durch Austausch eines CO-Liganden durch einen $\text{P}(\text{OR})_3$ -Liganden gewonnen werden. Auf beiden Wegen erhält man **5b** (gleiches gilt für **5c**) als $\geq 10:1$ -Isomerengemisch. Die dunkelroten Isomere lassen sich leicht chromatographisch trennen und zeigen sehr ähnliche, doch meßbar unterschiedliche IR- und NMR-Spektren, so daß der $\text{P}(\text{OR})_3$ -Ligand vermutlich in beiden Isomeren an dasselbe Manganatom gebunden ist (siehe Experimentelles).

Als Feststoffe sind die Komplexe **5a–c** in einer Stickstoffatmosphäre stabil und zeigen auch nach 24 h in CH_2Cl_2 oder CH_3CN keine Anzeichen einer Zersetzung. An einer Platinelektrode in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ findet reversible Oxidation statt. Das Oxidationspotential liegt nur wenig positiver als das des Ferrocen(Fc)/Ferrocenium(Fc^+)-Redoxpaars^[9]. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Strukturen der Komplexe **5a** bzw. **5c**

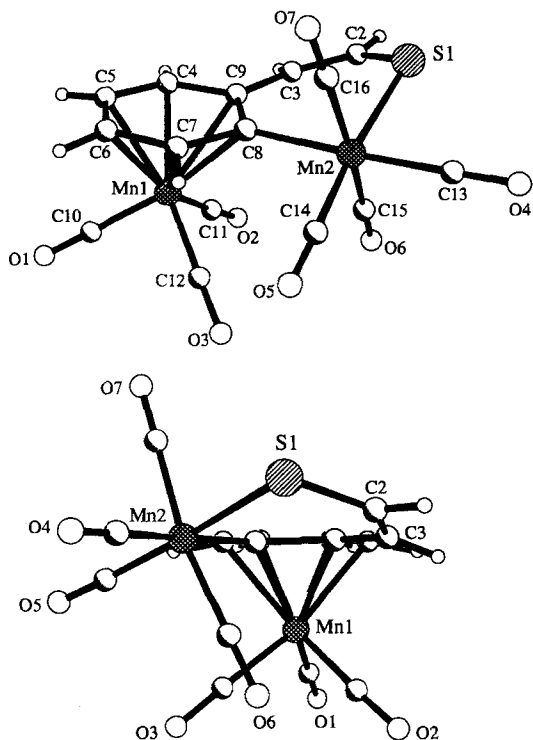


Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall. Oben: Aufsicht. Unten: Seitenansicht, Blickrichtung parallel zum Carbocyclus. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: S1–C2 1.720 (7), C2–C3 1.324 (9), C3–C9 1.455 (9), Mn1–C4 2.179 (6), Mn1–C5 2.172 (6), Mn1–C6 2.175 (6), Mn1–C7 2.184 (6), Mn1–C8 2.312 (5), Mn1–C9 2.301 (5), Mn2–S1 2.369 (2), Mn2–C8 2.091 (6), Mn2–C13 1.835 (8), Mn2–C14 1.804 (7), Mn2–C15 1.863 (7), Mn2–C16 1.868 (7).

im Kristall^[10]. Es handelt sich bei den neutralen Molekülen eigentlich um zwitterionische Verbindungen: Das $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment trägt formal eine einfach positive, das inserierte Manganatom eine einfach negative Ladung. Der Mn–S-Abstand in **5a** (2.369(2) Å) ähnelt dem in $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SPh}]$ (2.35 Å)^[11]. Charakteristisch für **5a** ist die Nichtplanarität des Metallacyclus, die in der Seitenansicht (Abb. 1 unten) zu erkennen ist. Mn2 und C3 liegen nahezu in der durch C4 bis C9 des Carbocyclus gebildeten Ebene, während C2 und S1 sich jedoch 0.53 bzw. 1.05 Å oberhalb davon befinden. **5c** enthält ebenfalls einen stark von der Planarität abweichenden Metallacyclus. Das Molekül hat eine ähnliche Struktur wie **5a**; jedoch ist ein „axialer“ CO-Ligand durch einen $\text{P}(\text{OEt})_3$ -Liganden ersetzt, was zu einer facialen Ligandenanordnung an Mn2 führt (Abb. 2)^[12]. Das Schwefelatom in **5a** und **5c** befindet sich in einer auffällig exponierten Lage, die für eine elektrophile Entschwefelung geeignet scheint. Die negative Ladung am benachbarten Manganatom würde dies noch begünstigen.

Die Nucleophilie des Schwefelatoms in **5a** und **5b** wurde anhand der Reaktion einer Lösung der Komplexe in CH_2Cl_2 mit Methyltriflat geprüft. Binnen weniger Minuten färbte sich die ursprünglich dunkelrote Lösung gelb, und die methylierte Verbindung ließ sich in hoher Ausbeute als Triflat durch Zugabe

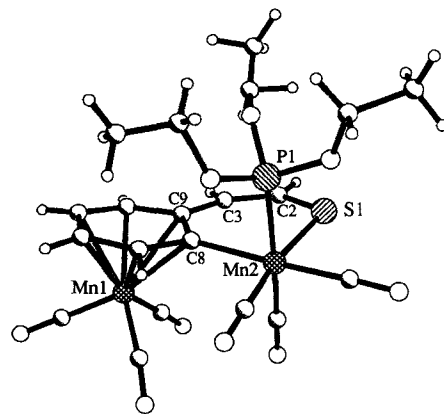
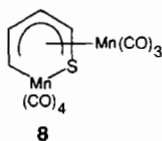
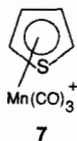


Abb. 2. Struktur von **5c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: S1–C2 1.69 (2), C2–C3 1.34 (2), C3–C9 1.43 (2), Mn2–S1 2.344 (5), Mn2–C8 2.10 (1), Mn2–P1 2.268 (6).

von Ether isolieren. Wie spektroskopische Befunde zeigten, wurde ausschließlich am Schwefelatom methyliert^[13], was zu **6a, b** führte. So ähneln sich die IR-Spektren von **5a, b** und **6a, b** in der Carbonylregion bis auf die erwartete Frequenzerhöhung bei den methylierten Komplexen. Die NMR-chemische Verschiebung für die Wasserstoffatome der SMe-Gruppe in **6a, b** entspricht der von Methylthioethern, die an ein Carbonylmangan-Komplexfragment koordiniert sind^[11, 14] und schließt das Vorliegen einer Methylmangan-Einheit aus. CO oder N_2 als Schutzgas beeinflussten die Ausbeute an **6a, b** bei der Methylierung von **5a, b** in CH_2Cl_2 mit Methyltriflat nur wenig. Die Methylierung erfolgt also nicht gleichzeitig mit einer etwaigen Spaltung der Mn–S- oder Mn–C-Bindung, da in einem solchen Fall die Koordinationslücke am Manganatom in einer CO-Atmosphäre von einem CO-Liganden besetzt würde. Am chiralen Schwefelzentrum in **6a, b** kann die Methylgruppe *exo* oder *endo* orientiert sein. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, daß sich während der kurzen Reaktionsdauer nur ein Diastereomer von **6a** bildete. **6b** hingegen entstand als 2:1-Mischung der beiden möglichen Diastereomere, die aber in Lösung nach mehreren Stunden oder im Festkörper nach einigen Tagen zu einem einzigen Diastereomer äquilibrierten^[15].

Fassen wir zusammen: Die S–C(Aryl)-Bindung in Benzothiophenen kann durch Reduktion des $[(\eta^6\text{-BT})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Ions aktiviert werden; dabei bilden sich die zweikernigen Komplexe **5a–c**. Die leichte Spaltbarkeit der S–C(Aryl)-Bindung sollte als alternative Möglichkeit zur Aktivierung bei HDS-Reaktionen in Betracht gezogen werden. Wir diskutieren nun den Mechanismus der Bildung von **5a–c**, wobei wir uns auf den möglichen vorliegenden Einfluß des ersten Manganatoms auf die Insertion des zweiten Metallatoms konzentrieren. Möglicherweise muß der S–C(Aryl)-Bindungsspaltung eine η^6 -Koordinierung eines Metallatoms an den Carbocyclus vorangehen; die Idee einer derartigen Präkoordination in heterogenen HDS-Reaktionen sollte daher nicht verworfen werden^[4, 16]. Die katalytische Entschwefelung von BT könnte teilweise über eine der Insertion in die S–C-Bindung vorgelagerte simultane Koordination des Carbocyclus und des Thiophenrings ablaufen. Das nucleophile Schwefelatom im nichtplanaren Metallacyclus von **5a–c** wird zu **6** methyliert. Unser Interesse gilt zur Zeit der Reaktion von **5a–c** mit weiteren Elektrophilen sowie mit molekularem Wasserstoff.

$[(\eta^5\text{-T})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ 7 inseriert ebenso wie das $[(\eta^6\text{-BT})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Ion mit dem Manganatom in eine S–C-Bindung, wenn es mit Cobaltocen reduziert wird. Im zweikernigen Komplex **8** liegt ein Metallacyclus vor, der über C2–C3–C4–C5–S an eine



$[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ -Einheit (η^5) koordiniert ist (Abb. 3) [17]. Wegen dieser π -Koordinations ist das C_4S -Segment des Metallacyclus im Gegensatz zu dem in **5a**

nahezu eben (mittlere Abweichung = 0.030 Å). Das Schwefelatom in **8** reagiert nicht als Nucleophil mit HBF_4 oder MeOTf [18]. Bei der Reduktion des $[(\eta^5\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{T})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Ions entstand ein dem Komplex **8** analoger zweikerniger Komplex. Derzeit untersuchen wir die Insertion von Manganzentren in diese Thiophenkomplexe.

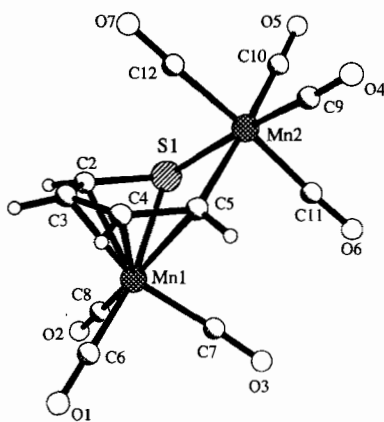


Abb. 3. Struktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: S1–C2 1.718 (6), C2–C3 1.370 (7), C3–C4 1.442 (8), C4–C5 1.362 (7), Mn1–S1 2.379 (2), Mn1–C2 2.117 (5), Mn1–C3 2.149 (5), Mn1–C4 2.174 (5), Mn1–C5 2.403 (4), Mn2–S1 2.346 (2), Mn2–C5 2.109 (5), Mn2–C9 1.806 (6), Mn2–C10 1.821 (6), Mn2–C11 1.855 (6), Mn2–C12 1.846 (6).

Experimentelles

5a: Cobaltocen (0.31 mmol) und 4-BF_4 (0.30 mmol) werden in 5 mL CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur 20 min in einer CO-Atmosphäre gerührt und anschließend mit CH_2Cl_2 als Eluent über desaktiviertes neutrales Aluminiumoxid (10% Wasser) filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelroter Feststoff, der mit Pentan gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 80%; IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2074 (m), 2049 (s), 1995 (s), 1980 (s), 1932 (m); IR (Hexan): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2076 (m), 2050 (s), 2000 (s), 1995 (s), 1979 (s), 1939 (m); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 7.55 (d, J = 9.6, H2), 6.85 (d, J = 5.5, H7), 6.18 (d, J = 9.4, H3), 6.04 (t, J = 5.6, H6), 5.49 – 5.41 (m, H4, 5); Elementaranalyse: ber.: C 40.91, H 1.36; gef.: C 41.00, H 1.36. Kristalle, die sich für eine Strukturanalyse eignen, erhält man durch Einengen einer Lösung von **5a** in Pentan bei -20°C .

5b: Zu einer Mischung von Cobaltocen (0.61 mmol) und $\text{P}(\text{OMe})_3$ (48 μL , 0.41 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 in einer Stickstoffatmosphäre gibt man 4-BF_4 (0.41 mmol) und rührt die Lösung 20 min. Man engt ein, filtriert über eine kurze Säule mit desaktiviertem neutralem Aluminiumoxid und vervollständigt die Reinigung dünnsschichtchromatographisch an Kieselgel mit Ether/Hexan 1:1 als Eluent. Man erhält zunächst eine dunkelrote Bande mit Spuren des in geringerer Ausbeute gebildeten Isomers, die sich gut von der dunkelroten Bande des hauptsächlich gebildeten Isomers trennte. **5c** konnte auf ähnliche Weise synthetisiert werden. **5b:** Ausbeute an hauptsächlich gebildetem Isomer 85%; IR (Hexan): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2052 (vs), 2012 (s), 1996 (s), 1975 (s), 1950 (s), 1914 (m); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.63 (d, J = 9.7, H2), 7.05 (d, J = 6.6, H7), 6.09 (d, J = 9.7, H3), 5.88 (t, J = 6.0, H6), 5.20 – 5.35 (m, H4, 5), 3.57 (d, J = 10.3, OMe); Ausbeute an in geringerer Menge gebildeten Isomers < 5%; IR (Hexan): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2052 (vs), 2025 (m), 1995 (s), 1975 (s), 1946 (s), 1917 (m); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.74 (d, J = 11, OMe), ansonsten identisch mit dem hauptsächlich gebildeten Isomer. **5c:** Ausbeute an hauptsächlich gebildetem Isomer 76%; IR (Hexan): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2052 (vs), 2010 (s), 1996 (s), 1975 (s), 1946 (s), 1912 (m); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): δ = 7.44 (d, J = 9.6, H2), 7.12 (d, J = 6.4, H7), 6.43 (t, J = 6.0, H6), 6.17 (d, J = 9.7, H3), 5.76 (t, J = 6.1, H5), 5.68 (d, J = 6.8, H4), 3.91 (q, J = 7.0, OCH₃), 1.16 (t, J = 7.0, Me); Elementaranalyse: ber.: C 41.53, H 3.67; gef.: C 41.73, H 3.69. Alternativ gelingt die Darstellung von **5b** in ähnlicher Ausbeute ausgehend von einer Mischung aus **5a** (0.10 mmol) und $\text{P}(\text{OMe})_3$ (0.20 mmol) in 3 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoff. Man läßt 1 h rühren, entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand über neutrales Aluminiumoxid. Verunreinigungen sowie das in geringerer Menge gebildete Isomer werden mit Ether/Hexan 1:1 eluiert, das

hauptsächlich gebildete Isomer mit Ether/Hexan 4:1. Für die Synthese von **5c** nach dieser Methode verwendet man 1:5- und 1:3-Ether/Hexan-Mischungen als Eluent. Kleine Einkristalle gewinnt man durch vorsichtiges Einengen einer Lösung von **5c** in Pentan bei -20°C .

6a: Zu **5a** (0.10 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 in einer CO- oder Stickstoffatmosphäre gibt man Methyltriflat (0.30 mmol) und rührt die Lösung 30 min, wobei ein Farbumschlag von dunkelrot nach gelb auftritt. Man engt auf 2 mL ein und fällt das Produkt mit Ether als feine, gelbe Mikrokristalle aus. Ausbeute 81%; IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2097 (m), 2066 (vs), 2020 (vs), 1979 (m); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): δ = 7.18 (d, J = 9.9, H2), 7.10 (d, J = 6.4, H7), 7.03 (d, J = 9.9, H3), 6.81 (t, J = 6.3, H6), 6.61 (d, J = 6.6, H4), 6.51 (t, J = 6.1, H5), 2.98 (s, Me).

6b: Zu **5b** (0.10 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 in einer CO- oder Stickstoffatmosphäre gibt man Methyltriflat (0.30 mmol) und rührt die Lösung 30 min. Anschließend wird die Lösung eingeeengt, auf eine wasserfreie, saure Aluminiumoxidsäule aufgebracht, dort mit CH_2Cl_2 gewaschen und mit Aceton eluiert. Ausbeute 79%; IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2067 (s), 2030 (s), 2010 (s), 1963 (ms), 1940 (ms); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): δ = 7.08 – 7.04 (m, H2, 7), 6.88 (d, J = 10.1, H3), 6.73 (t, J = 6.3, H6), 6.48 (d, J = 6.4, H4), 6.37 (t, J = 6.3, H5), 3.74 (d, J = 10.5, OMe), 2.84 (s, Me). **8:** Cobaltocen (0.24 mmol) und 7-BF_4 (0.22 mmol) [19] werden in 8 mL CH_2Cl_2 in einer CO-Atmosphäre vereint und 20 min gerührt. Man engt die Reaktionsmischung ein, filtriert über eine Säule mit desaktiviertem neutralem Aluminiumoxid mit CH_2Cl_2 als Eluent und erhält aus dem Filtrat einen mikrokristallinen, orangefarbenen Feststoff. Ausbeute 71%; IR (Hexan): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2081 (m), 2039 (s), 1999 (sh, s), 1994 (s), 1979 (m/s), 1962 (s); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.94 (t, J = 6, 1 H), 6.09 (d, J = 6, 1 H), 6.04 (dd, J = 10.5, 5.5, 1 H), 5.09 (d, J = 10, 1 H). Große Kristalle bilden sich glatt aus Lösungen von **8** in Pentan bei -20°C .

Eingegangen am 13. September,
ergänzte Fassung am 9. Oktober 1995 [Z 8398]

Stichworte: Entschwefelung · Manganverbindungen · Metallacyklen · Komplexe mit Schwefelliganden

- [1] a) B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979, Kap. 5; b) R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1989**, 31, 1; c) R. J. Angelici in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, 1994, S. 1433; d) J. Benson, G. L. Schrader, R. J. Angelici, *J. Mol. Catal.* **1995**, 96, 283.
- [2] a) R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 387; b) R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 287; c) T. B. Rauchfuss, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 260.
- [3] a) L. Dong, S. B. Duckett, K. F. Ohman, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 151; b) W. D. Jones, L. Dong, *ibid.* **1991**, 113, 559.
- [4] M.-G. Choi, R. J. Angelici, *Organometallics* **1992**, 11, 3328.
- [5] C. Bianchini, M. V. Jiménez, A. Meli, R. Sánchez-Delgado, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8567.
- [6] a) A. E. Ogilvy, M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **1988**, 7, 1171; b) H. E. Selnau, J. S. Merola, *ibid.* **1993**, 12, 1583; c) A. J. Arce, Y. DeSanctis, A. Karam, A. J. Deeming, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1381; d) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, S. Moneti, V. Herrera, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4370; e) J. J. Garcia, B. E. Mann, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *ibid.* **1995**, 117, 2179.
- [7] S. Sun, C. A. Dullaghan, G. B. Carpenter, A. L. Rieger, P. H. Rieger, D. A. Sweigart, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2540.
- [8] S. Sun, L. K. Yeung, D. A. Sweigart, T.-Y. Lee, S. S. Lee, Y. K. Chung, S. R. Switzer, R. D. Pike, *Organometallics* **1995**, 14, 2613.
- [9] $E_{1/2} = +0.35$ V für **5a**; $E_{1/2} = +0.04$ V für **5c** (bez. auf Fc^+/Fc).
- [10] a) Strukturbestimmung von **5a** und **5c** mit Siemens-P4-Diffraktometer: 25°C , MoK_α -Strahlung, Verfeinerung gegen F^2 mit dem Programmsystem SHELXL 93. **5a:** triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 7.469$ (2), $b = 8.4800$ (10), $c = 13.444$ (2) Å, $\alpha = 78.190$ (10), $\beta = 86.840$ (10), $\gamma = 72.63$ (2)°, $V = 795.5$ (3) Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.838$ g cm⁻³, $\mu = 1.754$ mm⁻¹, Meßbereich: $2.57^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$; Zahl der verfeinerten Parameter: 226; unabhängige Reflexe: 2762; ($I > 2\sigma(I)$); $R = 0.0668$, $wR2 = 0.1669$, $\text{GOF} = 1.040$. Bei der Strukturbestimmung von **5c** wurde wegen der geringen Größe des Kristalls nur ein qualitativ schlechter Datensatz erhalten. Es konnten nur ca. 1500 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ gemessen werden; nur die Schwefel-, Phosphor- und Manganatome wurden anisotrop verfeinert. Trotz der großen Standardabweichungen konnte die Struktur mit den zur Verfügung stehenden Daten eindeutig bestimmt werden. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle, deren Unterschiede für unsere Betrachtungen unwesentlich sind. b) **5c:** monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 15.346$ (3), $b = 10.877$ (2), $c = 30.688$ (5) Å, $\beta = 103.101$ (14)°, $V = 4988.9$ (14) Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.540$ g cm⁻³, $\mu = 1.206$ mm⁻¹, Meßbereich: $1.99^\circ \leq \theta \leq 22.50^\circ$; Zahl der verfeinerten Parameter: 306; unabhängige Reflexe: 1480; ($I > 2\sigma(I)$); $R = 0.0744$, $wR2 = 0.1607$, $\text{GOF} = 0.773$. c) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] M. Schindehutte, P. H. van Rooyen, S. Lotz, *Organometallics* **1990**, *9*, 293.
- [12] IR- und NMR-Spektren des für die Strukturanalyse verwendeten Kristalls ergaben für das hauptsächlich gebildete Isomer von **5c** eine *faciale* Ligandenanordnung; vermutlich hat das in geringerer Menge gebildete Isomer eine *meridionale* Ligandenanordnung an Mn2.
- [13] Beispiele für die Methylierung des Schwefelatoms in Metallocyclen vom Typ 2 finden sich bei: C. Bianchini, P. Frediani, V. Herrera, M. V. Jiménez, A. Meli, L. Rincón, R. Sánchez-Delgado, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4333 zit. Lit.
- [14] R. L. Bennett, M. I. Bruce, I. Matsuda, R. J. Roedens, R. G. Little, J. T. Veal, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, C72.
- [15] Diese Inversionsdauer ist typisch für ein chirales Schwefelzentrum: M. Mikołajczyk, J. Drabowicz, *Top. Stereochem.* **1982**, *13*, 333.
- [16] S. C. Huckett, R. J. Angelici, *Organometallics* **1988**, *7*, 1491.
- [17] Die Bestimmung der Kristallstruktur von **8** erfolgte unter denselben Bedingungen wie für **5a** und **5c**. **8**: triklin, Raumgruppe *P1*, *a* = 7.209 (2), *b* = 8.540 (2), *c* = 12.142 (4) Å, $\alpha = 69.58 (2)^\circ$, $\beta = 79.97 (3)^\circ$, $\gamma = 85.75 (2)^\circ$, *V* = 689.7 (4) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}} = 1.878 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.009 \text{ mm}^{-1}$, Meßbereich: $1.81^\circ \leq \theta \leq 24.99^\circ$; Zahl der verfeinerten Parameter: 190; unabhängige Reflexe: 2401; (*I* > 2 σ (*I*)); *R* = 0.0501, *wR2* = 0.1276, GOF = 0.968 [10c].
- [18] Im Zusammenhang mit der Insertion in einen Thiophenring sind zahlreiche zweikernige Komplexe bekannt (jedoch keine Strukturanaloga zu **8**): a) A. E. Ogilvy, M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **1988**, *7*, 1171; b) S. Luo, A. E. Ogilvy, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, S. R. Wilson, *ibid.* **1991**, *10*, 1002; c) W. D. Jones, R. M. Chin, *ibid.* **1992**, *11*, 2698; d) J. Chen, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2544; e) J. Chen, V. G. Young, R. J. Angelici, *ibid.* **1995**, *117*, 6362; f) K. M. K. Dailey, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *ibid.* **1995**, *117*, 6396; g) A. Bacchi, C. Bianchini, V. Herrera, M. V. Jiménez, C. Mealli, A. Meli, S. Moneti, M. Peruzzini, R. A. Sánchez-Delgado, F. Vizza, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 921.
- [19] D. A. Lesch, J. W. Richardson, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2901.

Berichtigungen*

In der Zuschrift „Tetrasupersilyldiindium(*In-In*) und -dithallium(*Tl-Tl*): $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}-\text{M}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ (*M* = *In*, *Tl*)“ von N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt und H. Schwenk (*Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110–112) wurde in Abbildung 1 fälschlicherweise die Struktur einer anderen Verbindung wiedergegeben. Die richtige Abbildung 1, die die Struktur der isomorphen Titelverbindungen im Kristall zeigt, ist im folgenden dargestellt. Darüber hinaus muß es in Gleichung (b) unter dem Reaktionspfeil „–4 NaBr“ statt „–4 NaCl“ heißen.

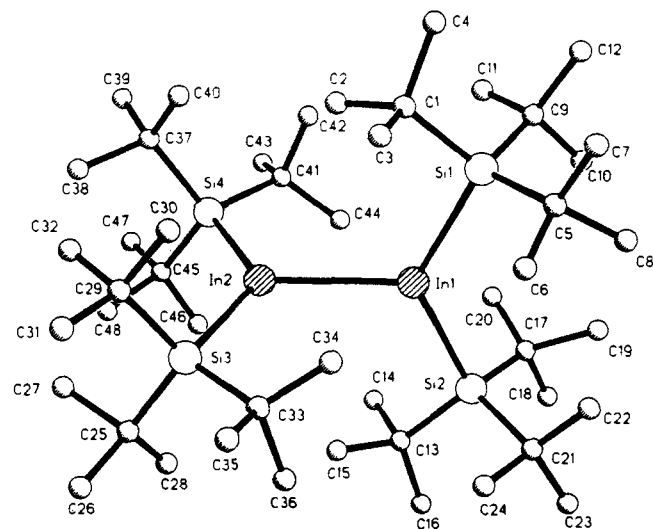


Abb.1. Struktur von **2** im Kristall. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: In1–In2 2.9217(11), In1–Si1 2.778(4), In1–Si2 2.779(4), In2–Si3 2.778(4), In2–Si4 2.778(4), Si1–C1 1.95(2), Si1–C5 1.94(2), Si1–C9 1.95(2) [Mittelwert der Si–C-Abstände 1.95], C1–C2 1.50(3), C1–C3 1.48(3), C1–C4 1.59(3); Si1–In1–Si2 129.43(11), Si3–In2–Si4 129.25(12), In2–In1–Si1 115.27(9), In2–In1–Si2 115.30(9), In1–In2–Si3 115.15(9), In1–In2–Si4 115.60(9), In1–Si1–C1 108.0(5), In1–Si1–C5 109.7(6), In1–Si1–C9 110.1(6), C1–Si1–C5 110.8(8), C1–Si1–C9 109.0(7), C5–Si1–C9 109.2(9) [Mittelwert der C–Si–C-Winkel 109.7°]. – Struktur von **3** im Kristall (*Tl* statt *In* in Abb. 1). Die Verbindung ist isomorph zu **2**. Lediglich die *Tl*- und die *Si*-Lagen können mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Tl1–Tl2 2.966(2), Tl1–Si1 2.801(11), Tl1–Si2 2.765(12), Tl2–Si3 2.800(12), Tl2–Si4 2.790(11) [die *Tl*–*Si*-Bindungslängen sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleich groß]; Si1–Tl1–Si2 130.3(4), Si3–Tl2–Si4 130.1(3), Tl2–Tl1–Si1 114.4(2), Tl2–Tl1–Si2 115.2(3), Tl1–Tl2–Si3 114.7(2), Tl1–Tl2–Si4 115.2(3) [die Bindungswinkel sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß].

In der Zuschrift „Synthese von Fucopeptiden als Sialyl-Lewis^x-Mimetica“ von S.-H. Wu, M. Shimazaki, C.-C. Lin, L. Qiao, W. J. Moree, G. Weitz-Schmidt und C.-H. Wong (*Angew. Chem.* **1996**, *108*, 106–108) ist im letzten Absatz der IC₅₀-Wert von **1a** von 0.55 auf 0.50 zu korrigieren. Damit ändert sich auch der übernächste Satz. Er lautet nun: Da sich die biologischen Aktivitäten von **1a** und SLe^x (IC₅₀ = 0.50 mM) nicht unterscheiden, ...

In der Zuschrift „Bildung eines Zirconocen-Betain-Systems durch elektrophile Substitutionsreaktion mit B(C₆F₅)₃ am Cyclopentadienylliganden“ von J. Ruwwe, G. Erker und R. Fröhlich (*Angew. Chem.* **1996**, *108*, 108–110) enthält der experimentelle Teil falsche Angaben: Die relative Molekülmasse von C₃₆H₂₂F₁₅BZr ist 841.6, die ¹H-NMR-Spektren von **4** wurden bei 200 MHz aufgenommen, und die Raumgruppe, in der **4** kristallisiert, ist *P2*₁²₁²₁.

[*] Wegen eines technischen Fehlers in einem späten Stadium der Heftproduktion sind bei drei Beiträgen von Heft 1/96 Korrekturen erforderlich.