

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXXII<sup>1)</sup>

## Das reaktive Verhalten von $[(OC)_4Mn - S = PR_2]_2$ gegenüber Isothiocyanaten

*Ekkehard Lindner\*, Claus-Peter Krieg, Wolfgang Hiller und Dieter Hübner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 13. April 1983

Bei der Einwirkung der Isothiocyanate  $R' - N = C = S$  ( $R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) auf die Dimanganacyclohexadiene  $[(OC)_4Mn - S = PR_2]_2$  (**1a, b**) [ $R = CH_3$  (**a**),  $C_6H_5$  (**b**)] erhält man durch Öffnung einer Mn – S-Bindung unter CO-Eliminierung die neuartigen, tricyclischen Verbindungen  $S - P(R_2) - Mn(CO)_3 - S = P(R_2) - Mn(CO)_3 - S - C = NR'$  (**2ax – z, bx – z**), in denen alle drei Atome des Heterocumulens zusätzliche Bindungen eingegangen sind. **2ax – z, bx – z** sind gegenüber erhöhtem CO-Druck stabil. Nach einer Kristallstrukturbestimmung liegt **2az** als Enantiomerengemisch vor und kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1* mit  $Z = 2$ .

### Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXXII<sup>1)</sup> The Reactive Behaviour of $[(OC)_4Mn - S = PR_2]_2$ Towards Isothiocyanates

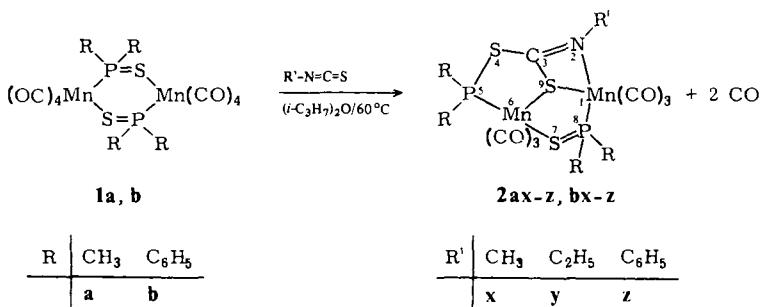
By cleavage of an Mn – S bond and CO elimination the action of the isothiocyanates  $R' - N = C = S$  ( $R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) on the dimanganacyclohexadienes  $[(OC)_4Mn - S = PR_2]_2$  (**1a, b**) [ $R = CH_3$  (**a**),  $C_6H_5$  (**b**)] results in the formation of the novel tricyclic compounds  $S - P(R_2) - Mn(CO)_3 - S = P(R_2) - Mn(CO)_3 - S - C = NR'$  (**2ax – z, bx – z**) in which all three atoms of the heterocumulene have entered into additional bonds. **2ax – z, bx – z** are stable towards elevated CO pressure. According to an X-ray structural determination, **2az** is present as an enantiomeric mixture and crystallizes in the triclinic space group *P1* with  $Z = 2$ .

Die  $P = S$ -Gruppe verhält sich häufig wie ein Olefin<sup>2)</sup> oder Alkin<sup>3–5)</sup>. So lässt sich in situ erzeugtes  $R - \bar{P} = S$  in einer Diels-Alder-artigen Reaktion mit Dimethylbutadien abfangen. Ausgehend von den als  $\eta^2$ -Heteroalkinkomplexe aufzufassenden<sup>6–9)</sup>, hochreaktiven<sup>10)</sup> dreigliedrigen Ringsystemen  $L_nM - S = PR_2$ , welche mit den Dimetallacyclohexadienen [ $L_nM - S = PR_2]_2$  [ $L_nM = (OC)_4Mn^{11,12)}, (OC)<sub>4</sub>Re<sup>13)}, ( $\eta^5-C_5H_5$ )Ni<sup>14)}, (PR<sub>3</sub>)Pd<sup>15,16)}, (PR<sub>3</sub>)Pt<sup>15,16)}, (R<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)Pt<sup>17)}</sup></sup></sup></sup></sup>$ ] in einem dissoziativen Gleichgewicht stehen, gelang durch Auffangreaktionen mit aktivierten Alkinen der Zugang zu den für die Heteroalkin-Trimerisierung wichtigen,  $P = S$ -haltigen Metallacyclopentadienen<sup>3–5)</sup>. Außerdem konnten kürzlich Seydel<sup>18)</sup> und unsere Arbeitsgruppe<sup>19)</sup> unabhängig voneinander Phosphinothiolyldene  $R - \bar{P} = S$  unter Spaltung der  $P = S$ -Bindung in die Eisencluster ( $\mu_3$ -S) ( $\mu_3$ -PR)Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> einbauen. In Fortführung unserer Untersuchungen

wurde nunmehr auch das Verhalten der Dimanganacyclohexadiene  $[(OC)_4Mn - S = PR_2]_2$  (**1a**, **b**) gegenüber Isothiocyanaten, die als Bausteine zur Synthese schwefelhaltiger Metallacyclen bekannt sind<sup>20-23)</sup>, geprüft, da sich auf diese Weise grundsätzlich eine neue Möglichkeit anbot, weitere Heteroatome in die heteroanalogen Alkinotrimerisate einzuführen.

## Resultate und Diskussion

In Analogie zu den Abfangreaktionen der hochreaktiven, dreigliedrigen Metallacyclen  $L_nM - S = PR_2$  mit Alkinen<sup>3-5)</sup> wurden **1a**, **b**<sup>11-13)</sup> in Diisopropylether bei 60°C mit den Isothiocyanaten  $R' - N = C = S$  ( $R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) umgesetzt, wobei die bindungsisomeren Heterocyclen  $(OC)_4Mn - PR_2 - S - C(=NR') - S$  und  $(OC)_4Mn - S = PR_2 - C(=NR') - S$  erwartet wurden. Der zuletzt genannte Verbindungstyp ist erst kürzlich auf einem ganz anderen Wege erhalten worden<sup>24-26)</sup>. Durch Öffnung nur einer Mangan-Schwefel-Bindung in **1a**, **b** und Kohlenoxid-Eliminierung entstehen jedoch unabhängig vom Lösungsmittel die neuartigen, tricyclischen Verbindungen **2ax-z**, **bx-z**, in denen alle drei Atome des Heterocumulens zusätzliche Bindungen eingegangen sind. Das Auftreten von Zwischenprodukten konnte nicht beobachtet werden. Unter CO-Gegendruck im Autoklaven setzten sich **1a**, **b**, selbst unter energischen Bedingungen (300 bar, 70°C), nicht mit den genannten Isothiocyanaten um, die Edukte ließen sich quantitativ zurückgewinnen, ohne daß die bei erhöhten Temperaturen in polaren Solventien übliche Zersetzung<sup>27)</sup> eintrat. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen andere Autoren bei palladium- und platinhaltigen Heterocyclen mit  $P = S$ -Brücken<sup>16)</sup>.



Die amorphen, hellgelben, gegen Luftsauerstoff wenig empfindlichen Verbindungen **2ax-z**, **bx-z** lösen sich nur in polareren organischen Solventien. Im Gegensatz zum festen Zustand zersetzen sie sich in Lösung bei Anwesenheit von Feuchtigkeit rasch. Durch Umkristallisieren aus gesättigten Kohlenwasserstoffen erhält man orangefarbene Kristalle mit relativ hohen Zersetzungspunkten. **2ax** verhält sich in Diisopropylether gegenüber erhöhtem CO-Druck (400 bar) bis 100°C inert. Bei 140°C, also oberhalb des thermischen Zersetzungspunktes, tritt vollständiger Zerfall in nicht weiter charakterisierte Fragmente ein.

Die Tricyclen **2ax-z**, **bx-z** besitzen als Strukturelemente den fünfgliedrigen P-isomeren Heterocyclicus  $Mn - PR_2 - S - C(=NR') - S$  und einen weiteren Fünfring der Form

$\text{Mn} - \text{S} - \text{Mn} - \text{PR}_2 = \text{S}$ , der unseres Wissens bisher noch unbekannt ist. Als dritten Baustein enthalten sie ein schon verschiedentlich beschriebenes  $\text{Mn} - \text{S} - \text{C} = \text{NR}'$ -Fragment<sup>28–32</sup>. Das Molekülgerüst ist am zentralen, dreibindigen Schwefel chiral, was auch in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2ay**, **by** deutlich zum Ausdruck kommt. Nach der Kristallstrukturanalyse liegt **2az** als Enantiomerengemisch vor. Wie die Strukturbestimmung zeigt, befinden sich in der Elementarzelle zwei symmetrieeinabhängige Moleküle A und B, die nahezu zentrosymmetrisch zueinander gepackt sind. Letzteres ist Voraussetzung für eine Bild-Spiegelbild-Isomerie (vgl. Abb. 1).

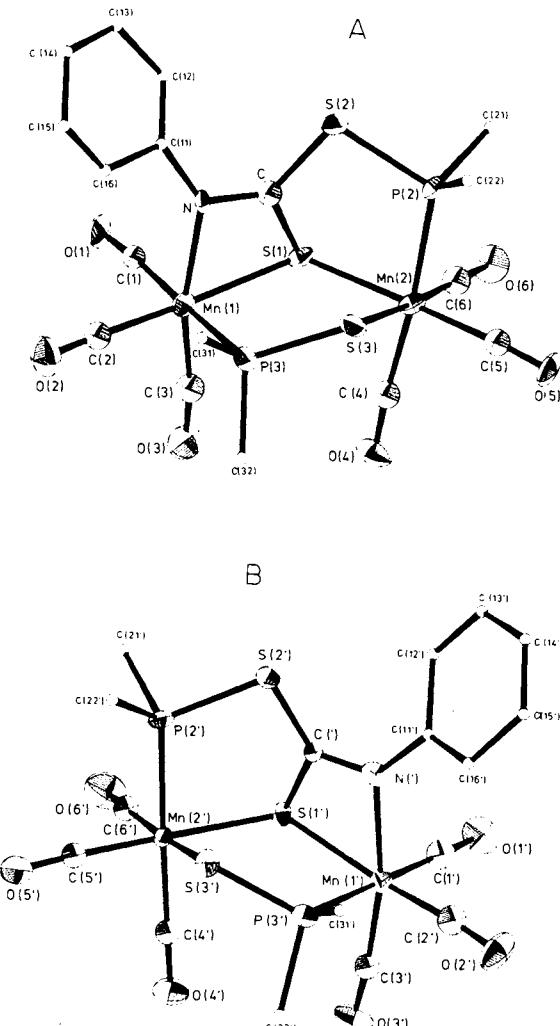


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen der beiden Enantiomeren von **2az** (Moleküle A und B). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 80 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Phenyl- und Methylgruppen sind zur besseren Übersicht vereinfacht dargestellt

Tab. 1. Bindungsabstände [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] in 2az (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 1)

Abstand	Molekül A	Molekül B	Abstand	Molekül A	Molekül B
Winkel	Molekül A	Molekül B	Winkel	Molekül A	Molekül B
Mn(1)-S(1)	237.9(4)	238.6(4)	P(3)-C(31)	185.7(12)	179.7(12)
Mn(1)-P(3)	235.0(5)	234.6(4)	P(3)-C(32)	178.9(12)	186.8(12)
Mn(1)-N	206.2(12)	211.0(12)	Mn(1)-C(1)	187.1(12)	177.9(13)
Mn(2)-S(1)	233.3(4)	233.9(4)	Mn(1)-C(2)	183.5(15)	174.6(16)
Mn(2)-S(3)	239.8(5)	238.8(4)	Mn(1)-C(3)	182.1(12)	179.9(11)
Mn(2)-P(2)	229.1(4)	229.3(4)	C(1)-O(1)	110.0(17)	118.1(18)
S(1)-C	172.3(12)	177.1(11)	C(2)-O(2)	112.0(20)	118.1(20)
S(2)-P(2)	214.0(6)	214.5(6)	C(3)-O(3)	112.6(17)	118.1(16)
S(2)-C	184.3(11)	169.9(10)	Mn(2)-C(4)	183.8(15)	182.6(13)
S(3)-P(3)	206.8(5)	205.5(5)	Mn(2)-C(5)	185.2(14)	176.4(13)
C-N	127.4(16)	129.5(16)	Mn(2)-C(6)	176.4(15)	184.3(14)
N-C(11)	144.5(17)	142.3(17)	C(4)-O(4)	113.4(19)	114.6(19)
P(2)-C(21)	182.9(12)	178.5(10)	C(5)-O(5)	111.2(19)	117.8(20)
P(2)-C(22)	182.7(10)	182.9(10)	C(6)-O(6)	115.1(19)	114.8(19)
<hr/>					
S(1)-Mn(1)-P(3)	87.9(2)	87.6(2)	C(4)-Mn(2)-C(5)	91.6(6)	87.1(6)
S(1)-Mn(1)-N	69.3(3)	67.0(3)	C(4)-Mn(2)-C(6)	90.1(7)	92.6(6)
S(1)-Mn(1)-C(1)	92.2(4)	93.4(4)	C(5)-Mn(2)-C(6)	93.7(7)	88.7(6)
S(1)-Mn(1)-C(2)	170.8(5)	170.0(6)	Mn(2)-C(4)-O(4)	175.6(14)	177.7(13)
S(1)-Mn(1)-C(3)	94.6(4)	99.8(4)	Mn(2)-C(5)-O(5)	174.0(13)	175.9(13)
P(3)-Mn(1)-N	89.4(4)	37.7(3)	Mn(2)-C(6)-O(6)	174.0(15)	177.7(15)
P(3)-Mn(1)-C(1)	176.8(4)	178.4(5)	Mn(1)-S(1)-Mn(2)	122.1(1)	121.6(2)
P(3)-Mn(1)-C(2)	86.2(5)	37.6(6)	Mn(1)-S(1)-C	75.9(4)	80.1(4)
P(3)-Mn(1)-C(3)	93.3(4)	32.0(4)	Mn(2)-S(1)-C	107.2(4)	102.8(4)
N-Mn(1)-C(1)	87.6(5)	31.6(5)	P(2)-S(2)-C	97.6(4)	96.9(4)
N-Mn(1)-C(2)	103.6(6)	104.0(6)	Mn(2)-S(3)-P(3)	107.9(2)	107.9(2)
N-Mn(1)-C(3)	163.6(5)	166.8(5)	Mn(2)-P(2)-S(2)	112.8(2)	111.9(2)
C(1)-Mn(1)-C(2)	93.3(6)	91.2(7)	Mn(2)-P(2)-C(21)	115.2(4)	121.2(4)
C(1)-Mn(1)-C(3)	89.9(5)	89.1(6)	Mn(2)-P(2)-C(22)	118.1(4)	117.5(4)
C(2)-Mn(1)-C(3)	92.7(6)	89.2(6)	S(2)-P(2)-C(21)	101.6(4)	100.5(4)
Mn(1)-C(1)-O(1)	174.9(11)	178.9(13)	S(2)-P(2)-C(22)	98.6(4)	104.8(4)
Mn(1)-C(2)-O(2)	178.3(15)	175.0(16)	C(21)-P(2)-C(22)	108.2(5)	98.4(5)
Mn(1)-C(3)-O(3)	170.4(12)	170.7(10)	Mn(1)-P(3)-S(3)	117.6(2)	118.2(2)
S(1)-Mn(2)-S(3)	88.3(2)	88.5(1)	Mn(1)-P(3)-C(31)	113.7(4)	117.8(4)
S(1)-Mn(2)-P(2)	86.2(2)	86.4(2)	Mn(1)-P(3)-C(32)	114.2(4)	112.0(4)
S(1)-Mn(2)-C(4)	89.0(5)	92.6(4)	S(3)-P(3)-C(31)	100.4(4)	101.6(4)
S(1)-Mn(2)-C(5)	175.4(4)	178.6(4)	S(3)-P(3)-C(32)	108.4(4)	104.8(4)
S(1)-Mn(2)-C(6)	90.9(5)	92.7(5)	C(31)-P(3)-C(32)	100.4(5)	100.1(5)
S(3)-Mn(2)-P(2)	84.1(2)	85.0(2)	Mn(1)-N-C	98.3(9)	103.2(8)
S(3)-Mn(2)-C(4)	94.2(5)	92.9(4)	Mn(1)-N-C(11)	139.1(8)	129.1(9)
S(3)-Mn(2)-C(5)	87.1(4)	90.2(5)	C-N-C(11)	122.5(11)	127.7(11)
S(3)-Mn(2)-C(6)	175.6(5)	174.3(5)	S(1)-C-S(2)	119.3(7)	124.1(6)
P(2)-Mn(2)-C(4)	175.0(5)	177.7(4)	S(1)-C-N	114.9(9)	107.6(8)
P(2)-Mn(2)-C(5)	93.0(4)	93.9(5)	S(2)-C-N	125.7(9)	128.2(9)
P(2)-Mn(2)-C(6)	91.6(5)	89.5(5)			

In **2az** sind zwei  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Reste unter Ausbildung je einer Schwefel-, Phosphan-sulfid- und  $P,N$ -koordinierten  $S$ -Phosphinodithiourethan-Brücke miteinander verbunden. Hierdurch resultieren drei unterschiedliche Ringsysteme. Die  $\text{Mn}(2) - \text{P}(2) - \text{S}(2) - \text{C} - \text{S}(1)$ -Teilstruktur besitzt eine envelope-Konformation, wobei die Atome  $\text{Mn}(2)$ ,  $\text{P}(2)$ ,  $\text{S}(2)$ ,  $\text{C}$  eine Ebene bilden. Dagegen befindet sich das  $\mu_3$ -Schwefelatom  $\text{S}(1)$  76 pm (Molekül B: 80 pm) oberhalb dieser Ebene. Ebenfalls Briefumschlagkonformation weist der neuartige Fünfring  $\text{Mn}(2) - \text{S}(1) - \text{Mn}(1) - \text{P}(3) - \text{S}(3)$  auf, wobei  $\text{Mn}(2)$  in beiden Molekülen (A und B) 91 pm von der durch die Atome  $\text{Mn}(1)$ ,  $\text{S}(1)$ ,  $\text{P}(3)$ ,  $\text{S}(3)$  gelegten Ausgleichsebene abweicht.  $\text{Mn}(1)$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{S}(1)$  bilden einen gefalteten Vierring, wobei die von  $\text{S}(1)$ ,  $\text{Mn}(1)$ ,  $\text{N}$  bzw.  $\text{N}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{S}(1)$  aufgespannten Ebenen einen Interplanarwinkel von  $14.3^\circ$  (in B  $15.6^\circ$ ) einschließen. Die Orientierung des Imino-Phenytringes wird möglicherweise von dem Atom  $\text{S}(3')$  bzw.  $\text{S}(3)$  des Nachbarmoleküls beeinflusst. Der Interplanarwinkel zwischen dem Aromaten und der durch  $\text{Mn}(1)$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{C}(11)$  definerten Ebene beträgt  $39.8^\circ$  (Molekül B:  $36.8^\circ$ ). Beide Moleküle A und B zeigen also keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Ringkonformationen.

Die Phosphansulfidbrücke  $\text{S}(3) - \text{P}(3)$  stimmt in ihrer Geometrie weitgehend überein mit derjenigen der Ausgangsverbindung **1a**<sup>12)</sup>. In beiden Fällen beträgt der  $\text{P} = \text{S}$ -Abstand ca. 206 pm, während die  $\text{P}(2) - \text{S}(2)$ -Distanz mit 214 pm deutlich verlängert ist und somit keinen  $\pi$ -Anteil mehr aufweist. Gleichzeitig verkürzt sich die  $\text{Mn}(2) - \text{P}(2)$ -Bindung auf 229 pm. In der Dithiocarbimidatogruppe zeigt der  $\text{C} - \text{N}$ -Abstand mit ca. 128 pm hohen Doppelbindungsgrad<sup>26)</sup>, die  $\text{C} - \text{S}$ -Distanzen entsprechen Einfachbindungen<sup>26)</sup>. Die erheblichen Unterschiede in den  $\text{C} - \text{S}$ -Bindungslängen sind auf eine ungenügende Verfeinerung in der Raumgruppe *P1* zurückzuführen. Schließlich ist der mit ca.  $97^\circ$  sehr kleine Winkel an  $\text{S}(2)$  bemerkenswert. Die Winkelsumme von ca.  $305^\circ$  am zentralen  $\text{S}(1)$ -Atom kennzeichnet die pyramidale Geometrie und damit das Chiralitätszentrum. Alle übrigen Bindungsabstände und -winkel entsprechen in etwa den Erwartungswerten<sup>12, 26)</sup> (vgl. Tab. 1).

Während sich die Molmassen von **2bx-z** wegen der durch die Phenylgruppen am Phosphor bedingten geringeren Flüchtigkeit nur durch Felddesorptions-Massenspektren belegen ließen, geben die elektronenstoßinduzierten Spektren von **2ax-z** infolge ihres charakteristischen, einheitlichen Fragmentierungsschemas (vgl. Tab. 2) einen guten Einblick in den ungewöhnlichen Molekülaufbau. Ausgehend von den mit nur schwacher Intensität auftretenden Molekülpeaks findet sechsfacher Kohlenoxidverlust statt, wobei schon nach dem vierten bzw. sechsten CO-Austritt der Abbau des Isothiocyanats folgt. Statt diesem kann auch zunächst ein  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Bruchstück eliminiert werden. Ab  $m/e = 235$  fragmentieren **2ax-z** entsprechend **1a**<sup>11)</sup>.

In Übereinstimmung mit dem unsymmetrischen Molekülgerüst erscheinen im  $5\mu$ -Bereich ( $\text{CCl}_4$ ) der IR-Spektren von **2ax-z**, **bx-z** sechs gut aufgelöste, intensive, für jede Spezies **2ax-z** bzw. **2bx-z** praktisch lagekonstante  $\text{C} \equiv \text{O}$ -Absorptionen (vgl. Tab. 3). Ein charakteristisches Merkmal der  $\text{Mn} - \text{N} = \text{C} - \text{S}$ -Teilstruktur ist die  $\text{C} = \text{N}$ -Valenzschwingung, die, wie in anderen Arbeiten<sup>32-35)</sup>, zwischen  $1500$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  gefunden wird und bei **2az**, **bz** infolge zusätzlicher Konjugation mit dem Aromaten langwellig verschoben ist. Für die  $\text{CS}_2$ -Gruppe beobachtet man im Erwartungsbereich von Dithiocarbimidato-Komplexen<sup>33)</sup> eine Bande zwischen 940 und  $970 \text{ cm}^{-1}$ .

Tab. 2. Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der Tricyclen **2ax** – **z** (Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200 °C;  $m/e$ , Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Basispeak mit  $I = 100\%$ )

Fragment	<b>2ax</b>	<b>2ay</b>	<b>2az</b>
[M] <sup>+</sup>	537 (7)	551 (8)	599 (4)
[M – 3CO] <sup>+</sup>	453 (23)	467 (16)	515 (8)
[M – 4CO] <sup>+</sup>	425 (10)	439 (7)	487 (4)
[M – 6CO] <sup>+</sup>	369 (18)	383 (12)	431 (6)
[M – 4CO – R'NCS] <sup>+</sup>	352 (5)	352 (3)	352 (3)
[M – 6CO – R'NC] <sup>+</sup>	328 (30)	328 (9)	328 (5)
[M – 6CO – PR <sub>2</sub> J] <sup>+</sup>	308 (32)	322 (30)	370 (14)
[M – 6CO – R'NCS] <sup>+</sup>	296 (15)	296 (7)	296 (4)
[MnSPR <sub>2</sub> MnS] <sup>+</sup>	235 (36)	235 (21)	235 (14)
[MnSPRMnS] <sup>+</sup>	220 (7)	220 (4)	220 (4)
[MnSPMnS] <sup>+</sup>	205 (3)	205 (2)	205 (2)
[SPR <sub>2</sub> MnS] <sup>+</sup>	180 (11)	180 (12)	180 (7)
[SPR <sub>2</sub> Mn] <sup>+</sup>	148 (17)	148 (10)	148 (8)
[R <sub>2</sub> HPS] <sup>+</sup>	94 (26)	94 (84)	94 (86)
[R'NCS] <sup>+</sup>	73 (100)	87 (100)	135 (100)

Tab. 3. Einige charakteristische Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren von **2ax** – **z**, **bx** – **z**

<b>2ax</b>	<b>2ay</b>	<b>2az</b>	<b>2bx</b>	<b>2by</b>	<b>2bz</b>	Zuordnung
2036 sst	2036 sst	2036 sst	2039 sst	2039 sst	2039 sst	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a)}$
2018 sst	2018 sst	2018 sst	2020 sst	2020 sst	2022 sst	
1965 st	1965 st	1966 st	1973 st	1973 st	1973 st	
1950 st	1949 st	1950 st	1952 st	1951 st	1954 st	
1933 st	1933 st	1933 st	1940 st	1940 st	1941 st	
1924 st	1923 st	1928 sch	1929 st	1927 st	1929 st	
1575 m	1560 m	1505 m	1572 m	1557 m	1506 m	$\nu(\text{C}=\text{N})^{\text{b)}$
944 s-m	960 s-m	971 s-m	940 s-m	953 s-m	966 s-m	$\nu(\text{CS}_2)^{\text{b)}$
519 m	523 m	523 m	546 m	551 m	550 m	$\nu(\text{P}=\text{S})^{\text{c)}$
508 s-m	509 s-m	514 s-m				$\nu(\text{P}-\text{S})^{\text{c)}$

<sup>a)</sup> In  $\text{CCl}_4$ . – <sup>b)</sup> In  $\text{KBr}$ . – <sup>c)</sup> In Polyethylen.

Die verschiedenen Phosphor-Schwefel-Abstände machen sich auch in den IR-Spektren bemerkbar. Im Bereich von  $500$  –  $550 \text{ cm}^{-1}$  tauchen zwei Sorten von P–S-Absorptionen auf.  $\nu(\text{P}=\text{S})$  verändert gegenüber **1a**, **b** seine Lage kaum<sup>13)</sup> und zeigt damit den signifikanten  $\pi$ -Anteil dieser Bindung, während  $\nu(\text{P}–\text{S})$  von **2ax** – **z** bei deutlich niedrigerer Energie (ca.  $510 \text{ cm}^{-1}$ ) auftritt. Diese Schwingung lässt sich in den Spektren von **2bx** – **z** nicht mit Sicherheit zuordnen, da sie von intensiven Aromatenabsorptionen verdeckt ist.

In den  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2ax** – **z** erkennt man im Bereich von  $\delta = 1.2$  –  $1.9$  bzw.  $18$  –  $26$  (vgl. Tab. 4) vier getrennte Dubletts, da die Methylgruppen an den beiden Phosphoratomen wegen des starren Molekülgerüsts verschiedene chemi-

Tab. 4.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **2ax**–**z**, **bx**–**z** (chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm], Kopplungskonstanten  $J$  [Hz])

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR <sup>b</sup>	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR <sup>c</sup>	Zuordnung	
<b>2ax</b>	1.24 (d) 1.45 (d) 1.53 (d) 1.85 (d) 2.36 (s)	$^2J_{\text{HP}} = 5.85$ $^2J_{\text{HP}} = 5.61$ $^2J_{\text{HP}} = 6.83$ $^2J_{\text{HP}} = 6.83$ $^4J_{\text{CP}} = 46.23$ (s)	$^{1}J_{\text{CP}} = 18.32$ (d) $^{1}J_{\text{CP}} = 22.18$ (d) $^{1}J_{\text{CP}} = 23.34$ (d) $^{1}J_{\text{CP}} = 25.44$ (d) $^{1}J_{\text{CP}} = 213 - 223$ (m)	$^{1}J_{\text{CP}} = 22.61$ $^{1}J_{\text{CP}} = 24.11$ $^{1}J_{\text{CP}} = 22.61$ $^{1}J_{\text{CP}} = 19.59$ $^{1}J_{\text{CP}} = 18.37$ (d)	
	1.27 (d) 1.48 (d) 1.54 (d) 1.86 (d) 0.80 (t) <sup>d</sup> 2.4–3.2 (m) <sup>d</sup>	$^2J_{\text{HP}} = 5.61$ $^2J_{\text{HP}} = 5.37$ $^2J_{\text{HP}} = 6.83$ $^2J_{\text{HP}} = 6.83$ $^1J_{\text{CP}} = 15.27$ (s) $^1J_{\text{CP}} = 53.97$ (s)	$^{1}J_{\text{CP}} = 22.58$ $^{1}J_{\text{CP}} = 21.08$ $^{1}J_{\text{CP}} = 23.43$ (d) $^{1}J_{\text{CP}} = 23.60$ $^{1}J_{\text{CP}} = 18.07$ $^{1}J_{\text{CP}} = 213 - 223$ (m)	$^{1}J_{\text{CP}} = 22.58$ $^{1}J_{\text{CP}} = 21.08$ $^{1}J_{\text{CP}} = 23.60$ $^{1}J_{\text{CP}} = 18.07$ $^{1}J_{\text{CP}} = 53.97$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 21.85$ $^{1}J_{\text{CP}} = 21.85$ $^{1}J_{\text{CP}} = 21.85$ $^{1}J_{\text{CP}} = 19.59$ $^{1}J_{\text{CP}} = 18.26$ (d) $^{1}J_{\text{CP}} = 21.93$ (d) $^{1}J_{\text{CP}} = 23.51$ (d) $^{1}J_{\text{CP}} = 25.74$ (d) $^{1}J_{\text{CP}} = 122.68$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 127.93$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 129.28$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 145.79$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 213 - 219$ (m) $^{1}J_{\text{CP}} = 29.69$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 129 - 150$ (m)	$^{3}J_{\text{PP}} = 87.5$ (d) $^{3}J_{\text{PP}} = 106.7$ (d) $^{3}J_{\text{PP}} = 31.3$ $^{3}J_{\text{PP}} = 31.3$ $^{3}J_{\text{PP}} = 29.7$ $^{3}J_{\text{PP}} = 29.7$ $^{3}J_{\text{PP}} = 31.3$ $^{3}J_{\text{PP}} = 31.3$
	1.24 (d) 1.44 (d) 1.64 (d) 1.88 (d) 6.8–8.1 (m)	$^2J_{\text{HP}} = 5.61$ $^2J_{\text{HP}} = 5.37$ $^2J_{\text{HP}} = 7.08$ $^2J_{\text{HP}} = 7.08$ $^1J_{\text{CP}} = 122.68$ (s)	$^{1}J_{\text{CP}} = 21.85$ $^{1}J_{\text{CP}} = 21.85$ $^{1}J_{\text{CP}} = 21.85$ $^{1}J_{\text{CP}} = 19.59$ $^{1}J_{\text{CP}} = 127.93$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 129.28$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 145.79$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 213 - 219$ (m) $^{1}J_{\text{CP}} = 29.69$ (s) $^{1}J_{\text{CP}} = 129 - 150$ (m)	$^{3}J_{\text{PP}} = 86.6$ (d) $^{3}J_{\text{PP}} = 104.9$ (d) $^{3}J_{\text{PP}} = 31.3$ $^{3}J_{\text{PP}} = 31.3$ $^{3}J_{\text{PP}} = 26.4$ $^{3}J_{\text{PP}} = 26.4$	
	2.59 (d) 7.2–8.6 (m)	$J_{\text{HP}} = 0.64$	$^{14}J_{\text{CP}} = 110.4$ (d) $^{14}J_{\text{CP}} = 121.1$ (d)	$^{3}J_{\text{PP}} = 26.4$ $^{3}J_{\text{PP}} = 26.4$	
<b>2by</b>	0.99 (t) <sup>d</sup> 1.9–2.5 (m) <sup>d</sup> 2.9–3.5 (m) <sup>d</sup> 7.2–8.5 (m)	$^1J_{\text{CP}} = 14.79$ (s) $^1J_{\text{CP}} = 53.56$ (s)	$^{11}J_{\text{CP}} = 110.7$ (d) $^{11}J_{\text{CP}} = 122.3$ (d)	$^{3}J_{\text{PP}} = 26.4$ $^{3}J_{\text{PP}} = 26.4$	
	6.3–8.6 (m)	$^{14}J_{\text{CP}} = 128 - 150$ (m) $^{14}J_{\text{CP}} = 215 - 223$ (m) $^{14}J_{\text{CP}} = 128 - 146$ (m) $^{14}J_{\text{CP}} = 215 - 223$ (m)	$^{11}J_{\text{CP}} = 108.4$ (d) $^{11}J_{\text{CP}} = 126.1$ (d)	$^{3}J_{\text{PP}} = 27.0$ $^{3}J_{\text{PP}} = 27.0$	
<b>2bz</b>	2.59 (d) 7.2–8.6 (m)	$^{14}J_{\text{CP}} = 110.4$ (d) $^{14}J_{\text{CP}} = 121.1$ (d)	$^{3}J_{\text{PP}} = 26.4$ $^{3}J_{\text{PP}} = 26.4$		

a) **2ax**–**z** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , **2bx**–**z** in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ . – b) In  $\text{CDCl}_3$  bei 243 K. – c) In Toluol. – d) Weitere Angaben siehe Tab. 5 und Abb. 2.

sche Umgebung besitzen und die daraus resultierenden vier Resonanzsignale durch zusätzliche Kopplung mit  $^{31}\text{P}$  verdoppelt werden. Gegenüber **1a**<sup>13)</sup> ist diese Wechselwirkung um 1–2 Hz geringer. Im Gegensatz zu **2ax**, **ay** spalten in den Spektren von **2bx**, **by** die Signale der direkt an den Stickstoff gebundenen Methyl- bzw. Methylenprotonen auf. Ob es sich dabei um eine  $^4J_{\text{HP}}$ - oder  $^5J_{\text{HP}}$ -Kopplung handelt, lässt sich nicht eindeutig festlegen. Das  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signal der  $\text{NCS}_2$ -Gruppierung erscheint im Erwartungsbereich ähnlich substituierter Kohlenstoffatome<sup>36)</sup> bei  $\delta = 175$  (**2az**) bzw. 177 (**2bz**) durch Kopplung mit den beiden unterschiedlichen  $^{31}\text{P}$ -Atomen als Dublett von Doublets (**2az**:  $^2J_{\text{CP}} = 34$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz; **2bz**:  $^2J_{\text{CP}} = 23$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz).

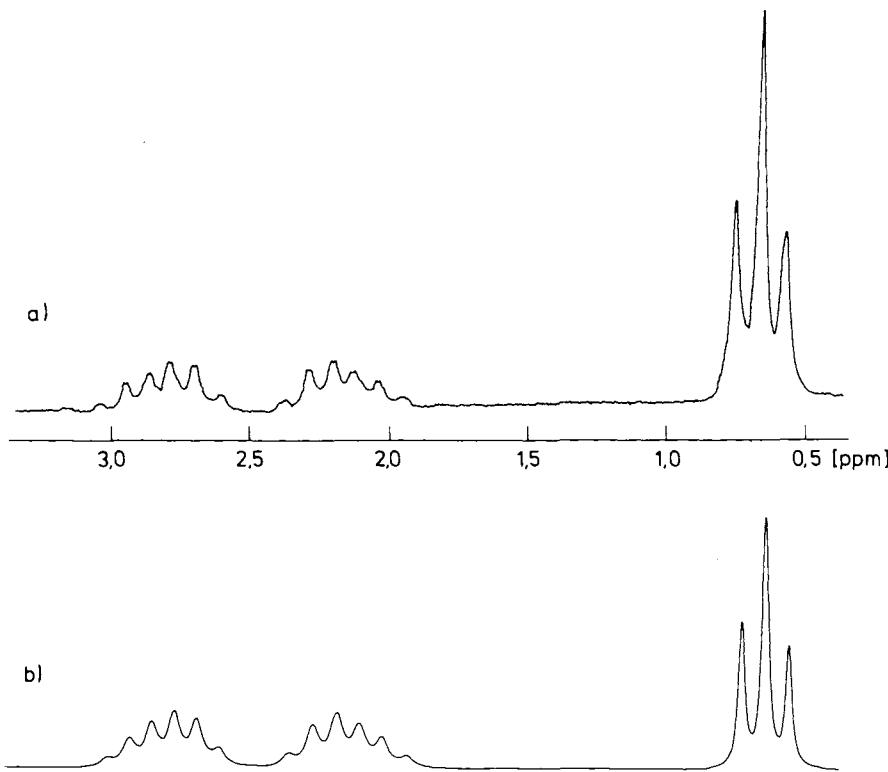


Abb. 2. 80-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2by** im Bereich  $\delta = 0.5 - 3.0$  ppm; a) in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  gemessen, b) computersimuliert

Infolge der Chiralität der vorliegenden Verbindungen gehen die Protonen der Methylengruppen von **2ay**, **by** in Diastereotope mit erheblich unterschiedlicher chemischer Verschiebung über, was zu einem  $\text{A}_3\text{MN}$ - (**2ay**) bzw.  $\text{A}_3\text{MNX}$ - (**2by**) Aufspaltungs muster in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren führt, die nach 1. Ordnung nicht zu interpretieren sind (vgl. Abb. 2). Die Lösung des Problems gelang mit Hilfe eines computergesteuerten Iterationsprogramms<sup>37)</sup> unter Verwendung von Parametern aus ähnlichen Verbin-

dungen<sup>38)</sup> und Doppelresonanzexperimenten ( $^2J_{HH} \approx 12.5$  Hz), wobei in beiden Fällen in  $[D_6]$ Benzol gemessene  $^1H$ -NMR-Spektren zugrunde gelegt wurden (vgl. Tab. 5).

Tab. 5. Nach zweiter Ordnung korrigierte chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm] sowie Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] der Ethylgruppe in den  $^1H$ -NMR-Spektren von **2ay**, **by** (in  $C_6D_6$ )

		<b>2ay</b>	<b>2by</b>
$H^x$   $N - C - CH_3^a$   $H^y$	$\delta H(a)$	0.80	0.64
	$\delta H(x)$	2.64	2.14
	$\delta H(y)$	2.89	2.79
	$^2J_{H(x)H(y)}$	12.12	12.81
	$^3J_{H(x)H(a)}$	6.65	7.04
	$^3J_{H(y)H(a)}$	6.93	6.48
	$J_{H(x,y)P}$		0.60

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Schering AG* für wertvolle Chemikalienspenden. Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse, Herrn Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, für die großzügige Überlassung von Rechenkapazität anlässlich des KSAM-Workshops im Dezember 1981 sowie Frau Dr. E.-M. Peters, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für hilfreiche Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in getrocknetem (Natrium,  $LiAlH_4$ ), frisch destilliertem und  $N_2$ -gesättigtem Diisopropylether unter  $N_2$ -Schutzgas. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Beckman IR 12 (5 $\mu$ -Bereich) und FT-Spektrometer Bruker IFS 113c. –  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenzen: 80, 20.115 bzw. 32.391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $D_2O$ ). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 4000. – Schwefelbestimmung: Aufschluß nach Schöniger<sup>39)</sup> und Titration des entstandenen Sulfats mit  $Ba(ClO_4)_2$  gegen Thorin<sup>40)</sup>.

I. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen **2ax** – **z**, **bx** – **z**: Die Lösung von 1.0 mmol **1a** bzw. **1b** und ca. 2.0 mmol R'NCS in 100 bzw. 200 ml Diisopropylether wird 5 – 7 h bei ca. 60°C gerührt. Der Reaktionsfortschritt kann dünnenschichtchromatographisch (Merck Si 60 F<sub>254</sub>, Laufmittel  $CCl_4$ ) verfolgt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. reinigt man das Rohprodukt säulenchromatographisch ( $L = 20$  cm,  $\varnothing = 2$  cm) an Kieselgel (Merck Si 60, 43 – 63  $\mu$ m, Akt. I, Elutionsmittel  $CHCl_3/CCl_4 = 1 : 3$ ). Als gelbe Vorfraktion erhält man wenig **1a** bzw. **1b** und als orangegelbe Hauptfraktion **2ax** – **z** bzw. **2bx** – **z**.

1. *1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2,5,5,8,8-pentamethyl-4,7λ<sup>3</sup>,9λ<sup>3</sup>-trithia-2λ<sup>4</sup>-aza-5λ<sup>4</sup>,8λ<sup>5</sup>-diphospho-1,6-dimanganatricyclo[4.2.1.0<sup>3,9</sup>]nona-2,7-dien (2ax): Einwaage 520 mg (1.0 mmol) **1a** und 146 mg (2.0 mmol  $\pm$  0.15 ml)  $CH_3NCS$ . Ausb. 330 mg (61 %), Schmp. 126°C (Zers.).*

$C_{12}H_{15}Mn_2NO_6P_2S_3$  (537.3) Ber. C 26.83 H 2.81 Mn 20.45 N 2.61 S 17.90  
Gef. C 26.89 H 2.93 Mn 20.13 N 2.54 S 17.75

**2. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-ethyl-5,5,8,8-tetramethyl-4,7λ<sup>3</sup>,9λ<sup>3</sup>-trithia-2λ<sup>4</sup>-aza-5λ<sup>4</sup>,8λ<sup>5</sup>-diphospho-1,6-dimanganatricyclo[4.2.1.0<sup>3,9</sup>]nona-2,7-dien (2az):** Einwaage 520 mg (1.0 mmol) **1a** und 174 mg (2.0 mmol  $\approx$  0.18 ml) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NCS. Ausb. 360 mg (65 %), Schmp. 152 °C (Zers.).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>Mn<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (551.3) Ber. C 28.32 H 3.11 Mn 19.93 N 2.54 S 17.45  
Gef. C 28.66 H 3.30 Mn 19.75 N 2.45 S 17.28

**3. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-5,5,8,8-tetramethyl-2-phenyl-4,7λ<sup>3</sup>,9λ<sup>3</sup>-trithia-2λ<sup>4</sup>-aza-5λ<sup>4</sup>,8λ<sup>5</sup>-diphospho-1,6-dimanganatricyclo[4.2.1.0<sup>3,9</sup>]nona-2,7-dien (2az):** Einwaage 520 mg (1.0 mmol) **1a** und 270 mg (2.0 mmol  $\approx$  0.24 ml) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCS. Ausb. 430 mg (72 %), Schmp. 141 °C (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>Mn<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (599.4) Ber. C 34.07 H 2.86 Mn 18.33 N 2.34 S 16.05  
Gef. C 34.27 H 2.88 Mn 18.51 N 2.28 S 16.37

**4. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-methyl-5,5,8,8-tetraphenyl-4,7λ<sup>3</sup>,9λ<sup>3</sup>-trithia-2λ<sup>4</sup>-aza-5λ<sup>4</sup>,8λ<sup>5</sup>-diphospho-1,6-dimanganatricyclo[4.2.1.0<sup>3,9</sup>]nona-2,7-dien (2bx):** Einwaage 770 mg (1.0 mmol) **1b** und 146 mg (2.0 mmol  $\approx$  0.15 ml) CH<sub>3</sub>NCS. Ausb. 470 mg (60 %), Schmp. 102 °C (Zers.). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 785 (M<sup>+</sup>).

C<sub>32</sub>H<sub>23</sub>Mn<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (785.6) Ber. C 48.93 H 2.95 Mn 13.99 N 1.78 S 12.24  
Gef. C 48.69 H 2.89 Mn 14.08 N 1.70 S 11.97

**5. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-ethyl-5,5,8,8-tetraphenyl-4,7λ<sup>3</sup>,9λ<sup>3</sup>-trithia-2λ<sup>4</sup>-aza-5λ<sup>4</sup>,8λ<sup>5</sup>-diphospho-1,6-dimanganatricyclo[4.2.1.0<sup>3,9</sup>]nona-2,7-dien (2by):** Einwaage 770 mg (1.0 mmol) **1b** und 174 mg (2.0 mmol  $\approx$  0.18 ml) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NCS. Ausb. 450 mg (56 %), Schmp. 156 °C (Zers.). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 799 (M<sup>+</sup>).

C<sub>33</sub>H<sub>25</sub>Mn<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (799.6) Ber. C 49.57 H 3.15 Mn 13.74 N 1.75 S 12.03  
Gef. C 49.71 H 2.98 Mn 13.68 N 1.66 S 11.96

**6. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-5,5,8,8-pentaphenyl-4,7λ<sup>3</sup>,9λ<sup>3</sup>-trithia-2λ<sup>4</sup>-aza-5λ<sup>4</sup>,8λ<sup>5</sup>-diphospho-1,6-dimanganatricyclo[4.2.1.0<sup>3,9</sup>]nona-2,7-dien (2bz):** Einwaage 770 mg (1.0 mmol) **1b** und 270 mg (2.0 mmol  $\approx$  0.24 ml) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCS. Ausb. 520 mg (61 %), Schmp. 118 °C (Zers.). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 847 (M<sup>+</sup>).

C<sub>37</sub>H<sub>25</sub>Mn<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (847.6) Ber. C 52.43 H 2.97 Mn 12.96 N 1.65 S 11.35  
Gef. C 52.36 H 3.02 Mn 12.62 N 1.42 S 11.56

## II. Kristallstruktur von 2az\*

Geeignete Einkristalle ergaben sich durch Umkristallisieren aus Petrolether (Sdb. 60–90 °C). Die Gitterkonstanten (vgl. Tab. 6) wurden aus Buerger-Präzessionsaufnahmen erhalten und auf dem Einkristalldiffraktometer<sup>41)</sup> anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel verfeinert. Da sich **2az** bei Raumtemp. im Röntgenstrahl langsam zersetzt, erfolgte die Registrierung der Intensitäten unter Kühlung bei 163 K an einem würfelförmigen Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0.3 × 0.3 × 0.3 mm<sup>3</sup>. Im Beugungswinkelbereich von  $\Theta = 3 - 27^\circ$  wurden im  $\omega/\Theta$ -Scan mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (Graphitmonochromator) 5371 Reflexe erfaßt, von denen 4543 mit einer Intensität  $I \geq 3\sigma(I)$  für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Zur Lösung der Struktur wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  angenommen. Mit MULTAN<sup>42)</sup> gelang es, das richtige Strukturmodell zu finden, dessen Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren jedoch nur zu einem *R*-Wert von 0.21 führte. Aufgrund der hohen Temperaturfaktoren und der Restelektronendichte wurde anschließend eine Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $P1$  versucht. Dabei verbesserte sich der *R*-Wert signifikant auf

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50350, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 6. Kristalldaten von **2az**

$C_{17}H_{17}Mn_2NO_6P_2S_3$ , Molmasse 599.35  
 Kristallklasse: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 1)  
 $a = 977.5(4)$ ,  $b = 1019.5(3)$ ,  $c = 1419.0(3)$  pm  
 $\alpha = 104.87(2)^\circ$ ,  $\beta = 92.63(3)^\circ$ ,  $\gamma = 116.76(3)^\circ$   
 $Z = 2$ ,  $V = 1198.9 \cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $d_{ber.} = 1.660$  g/cm $^3$

Tab. 7. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome (Molekül A und B) in **2az**. Die mit \* gekennzeichneten Atome wurden nur isotrop verfeinert, wobei  $B$  für  $\exp(-B \cdot \sin^2\Theta/\lambda^2)$  definiert ist. Die isotropen Temperaturparameter der anisotrop verfeinerten Atome entsprechen der Formel  $4/3[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab(\cos \gamma) + B_{13}ac(\cos \beta) + B_{23}bc(\cos \alpha)]$  mit  $a$ ,  $b$  und  $c$  als reziproke Gitterkonstanten

Atom	Molekül A			B		Molekül B			B	
	x	y	z			x	y	z		
Mn(1)	0.364	0.483	0.718	1.52(2)		Mn(1')	0.63794(9)	0.52062(9)	0.28199(7)	1.63(2)
Mn(2)	0.34615(9)	0.83620(9)	0.63748(6)	1.46(2)		Mn(2')	0.65546(9)	0.16614(8)	0.36151(7)	1.43(2)
S(1)	0.2397(2)	0.5751(2)	0.6246(1)	1.59(3)		S(1')	0.7634(2)	0.4282(1)	0.3748(1)	1.43(3)
S(2)	0.0044(2)	0.6294(2)	0.7437(1)	1.98(3)		S(2')	0.9964(2)	0.3717(2)	0.2560(1)	2.13(3)
S(3)	0.4416(2)	0.8970(1)	0.8102(1)	1.89(3)		S(3')	0.5594(2)	0.1057(2)	0.1897(1)	1.61(3)
P(2)	0.1235(2)	0.8223(2)	0.6904(1)	1.41(3)		P(2')	0.8791(2)	0.1791(2)	0.3105(1)	1.61(3)
P(3)	0.5108(2)	0.7379(2)	0.8246(1)	1.79(3)		P(3')	0.4913(2)	0.2644(2)	0.1757(1)	1.54(3)
O(1)	0.1719(5)	0.1548(4)	0.5950(4)	2.7(1)		O(1')	0.8249(6)	0.8447(6)	0.4082(4)	3.2(1)
O(2)	0.5103(6)	0.3979(6)	0.8626(4)	3.6(1)		O(2')	0.4944(6)	0.6052(5)	0.1381(4)	3.6(1)
O(3)	0.6138(5)	0.5051(5)	0.6054(5)	3.6(1)		O(3')	0.3900(5)	0.4950(6)	0.4007(4)	3.0(1)
O(4)	0.6324(5)	0.8387(5)	0.5738(4)	2.8(1)		O(4')	0.3654(5)	0.1564(6)	0.4231(4)	4.0(1)
O(5)	0.4953(6)	1.1718(4)	0.6645(4)	2.9(1)		O(5')	0.5090(5)	-0.1671(5)	0.3349(4)	3.4(1)
O(6)	0.2045(6)	0.7684(6)	0.4341(3)	3.2(1)		O(6')	0.8014(6)	0.2399(7)	0.5711(4)	4.1(1)
N	0.1675(5)	0.4734(4)	0.7706(4)	1.79(9)		N(1')	0.8358(5)	0.5201(5)	0.2288(3)	1.5(1)
C	0.1377(6)	0.5471(6)	0.7199(4)	1.7(1)*		C(1')	0.8696(5)	0.4430(5)	0.2767(4)	1.07(8)*
C(1)	0.2390(6)	0.2780(6)	0.6384(4)	1.50(9)*		C(1'')	0.7487(7)	0.7150(7)	0.3578(5)	2.2(1)*
C(2)	0.4528(7)	0.4284(6)	0.8080(5)	2.1(1)*		C(2'')	0.5584(7)	0.5752(7)	0.1953(5)	2.5(1)*
C(3)	0.5139(7)	0.5014(7)	0.6432(5)	2.2(1)*		C(3'')	0.4793(6)	0.5024(6)	0.3464(5)	1.8(1)*
C(4)	0.5207(7)	0.8317(7)	0.5977(5)	2.1(1)*		C(4'')	0.4754(6)	0.1575(6)	0.3977(4)	1.7(1)*
C(5)	0.4356(6)	1.0471(6)	0.6586(5)	1.9(1)*		C(5'')	0.5712(7)	-0.0327(6)	0.3486(5)	1.8(1)*
C(6)	0.2617(7)	0.7885(7)	0.5128(5)	2.2(1)*		C(6'')	0.7451(6)	0.2087(6)	0.4902(5)	1.8(1)*
C(11)	0.0673(6)	0.4048(6)	0.8353(5)	1.8(1)*		C(11'')	0.9169(6)	0.5903(6)	0.1597(4)	1.48(9)*
C(12)	-0.0796(6)	0.3322(6)	0.8168(4)	1.7(1)*		C(12'')	1.0950(7)	0.6594(7)	0.1844(5)	2.1(1)*
C(13)	-0.1633(7)	0.2607(6)	0.8834(5)	2.1(1)*		C(13'')	1.1847(7)	0.7288(7)	0.1213(5)	2.3(1)*
C(14)	-0.0849(7)	0.2691(7)	0.9717(5)	2.1(1)*		C(14'')	1.1155(7)	0.7363(7)	0.0389(5)	2.4(1)*
C(15)	0.0739(7)	0.3466(6)	0.9922(5)	2.0(1)*		C(15'')	0.9525(8)	0.6799(7)	0.0188(6)	2.8(1)*
C(16)	0.1451(7)	0.3971(7)	0.9197(5)	2.3(1)*		C(16'')	0.8453(7)	0.5900(7)	0.0754(5)	2.3(1)*
C(21)	-0.0294(7)	0.7896(7)	0.5940(5)	2.1(1)*		C(21'')	1.0369(5)	0.2054(6)	0.3952(4)	1.58(9)*
C(22)	0.1430(6)	0.9757(6)	0.7994(5)	1.8(1)*		C(22'')	0.8607(7)	0.0122(6)	0.2125(5)	1.9(1)*
C(31)	0.5068(7)	0.7563(7)	0.9579(5)	2.4(1)*		C(31'')	0.4702(7)	0.2330(7)	0.0442(5)	2.5(1)*
C(32)	0.7162(7)	0.8200(7)	0.8268(5)	2.2(1)*		C(32'')	0.2819(7)	0.1771(7)	0.1884(5)	2.3(1)*

$R = 0.054$ . Eine full-matrix-Verfeinerung<sup>43)</sup> unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter für die Mn-, S-, P-, O- und N-Atome führte zu einem Gütefaktor von 0.040. In diesem Stadium wurden die Positionen der H-Atome berechnet, deren Einbeziehung in die Strukturfaktorrechnung den endgültigen  $R$ -Wert von 0.033 ergab. Dabei wurden Atomformfaktoren für neu-

trale Atome<sup>44)</sup> verwendet; die Lageparameter der Atome sind in Tab. 7, die anisotropen Temperaturparameter in Tab. 8 aufgeführt.

Tab. 8. Anisotrope Temperaturparameter [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] der Mn-, S-, P-, O- und N-Atome. Die Parameter entsprechen dem Ansatz  $\exp[-0.25(B_{11}h^2a^2 + B_{22}k^2b^2 + B_{33}l^2c^2 + 2B_{12}hka + 2B_{13}hla + 2B_{23}klbc)]$  mit  $a$ ,  $b$  und  $c$  als reziproke Gitterkonstanten

Molekül A						
Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Mn (1)	1.71(2)	1.52(2)	1.36(3)	0.72(2)	0.44(2)	0.57(2)
Mn (2)	1.28(2)	1.36(2)	1.11(3)	0.23(2)	0.30(2)	0.14(2)
S (1)	1.48(4)	1.69(4)	1.43(4)	0.47(3)	0.58(4)	0.72(3)
S (2)	1.36(4)	2.44(4)	2.43(5)	0.83(3)	0.77(4)	1.29(4)
S (3)	1.22(4)	1.94(4)	2.38(6)	0.80(3)	0.02(4)	0.47(4)
P (2)	1.51(4)	1.24(4)	1.27(4)	0.40(3)	0.45(4)	0.51(3)
P (3)	1.64(4)	2.06(4)	2.05(5)	1.05(3)	0.34(4)	0.93(4)
O (1)	2.8(2)	0.8(1)	4.1(2)	0.55(9)	-0.1(2)	0.7(1)
O (2)	4.1(2)	3.7(2)	3.3(2)	2.1(1)	-0.1(2)	1.4(1)
O (3)	3.6(2)	2.7(1)	5.1(2)	2.0(1)	2.2(2)	1.2(2)
O (4)	2.3(1)	4.4(2)	2.5(2)	2.2(1)	1.0(1)	1.2(1)
O (5)	3.6(2)	1.2(1)	4.7(2)	1.3(1)	2.2(2)	1.6(1)
O (6)	4.1(2)	5.0(2)	0.8(1)	2.2(1)	0.7(1)	1.3(1)
N	1.8(1)	1.7(1)	3.1(2)	1.26(8)	1.1(1)	1.7(1)
Molekül B						
Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Mn (1')	1.69(2)	1.63(2)	1.87(3)	0.94(2)	0.59(2)	0.69(2)
Mn (2')	1.41(2)	1.67(2)	2.02(3)	1.04(1)	0.82(2)	1.19(2)
S (1')	1.63(4)	1.28(3)	1.35(4)	0.70(3)	0.29(4)	0.34(3)
S (2')	1.88(4)	2.54(4)	3.01(5)	1.34(3)	1.43(4)	1.78(4)
S (3')	2.11(4)	1.40(4)	1.08(4)	0.82(3)	0.19(4)	0.07(3)
P (2')	1.01(4)	2.06(4)	1.94(5)	0.89(3)	0.19(4)	0.62(4)
P (3')	1.36(4)	1.59(4)	1.16(5)	0.49(3)	0.11(4)	0.06(4)
O (1')	3.7(2)	3.7(2)	1.6(2)	1.4(1)	0.5(2)	0.6(1)
O (2')	5.0(2)	5.6(1)	2.7(2)	4.1(1)	1.4(1)	2.3(1)
O (3')	2.0(1)	3.9(2)	2.6(2)	0.9(1)	1.5(1)	1.1(1)
O (4')	3.3(1)	5.1(2)	5.9(2)	2.8(1)	3.2(2)	3.2(2)
O (5')	2.3(1)	2.9(2)	4.9(2)	1.2(1)	0.9(2)	1.3(2)
O (6')	3.4(2)	4.7(2)	3.2(2)	1.3(2)	0.1(2)	1.1(2)
N (1')	1.5(1)	1.8(2)	0.3(1)	0.3(1)	-0.1(1)	-0.1(1)

<sup>1)</sup> XXXI. Mitteil.: E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber. **117**, 127 (1984).

<sup>2)</sup> S. Nakayama, M. Yoshifumi, R. Okazaki und N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 546 (1975).

<sup>3)</sup> E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Chem. Ber. **114**, 3281 (1981).

- 4) E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.* **218**, 41 (1981).
- 5) E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **116**, 46 (1983).
- 6) O. J. Scherer und H. Jungmann, *Angew. Chem.* **91**, 1020 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 953 (1979).
- 7) D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **192**, 115 (1980).
- 8) H. P. M. M. Ambrosius, J. H. Noordik und G. J. A. Ariaans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 832.
- 9) W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.* **220**, C1 (1981).
- 10) V. Marsala, F. Faraone und P. Piraino, *J. Organomet. Chem.* **133**, 301 (1977).
- 11) E. Lindner und H. Dreher, *J. Organomet. Chem.* **105**, 85 (1976).
- 12) E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne und A. Rau, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1487 (1981).
- 13) E. Lindner und B. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 3889 (1977).
- 14) E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **210**, C37 (1981).
- 15) B. Walther, B. Messbauer und H. Meyer, *Inorg. Chim. Acta* **37**, L525 (1979).
- 16) B. Messbauer, H. Meyer, B. Walther, M. J. Heeg, A. F. M. M. Rahman und J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **22**, 272 (1983).
- 17) D. M. Anderson, E. A. V. Ebsworth, T. A. Stephenson und M. D. Walkinshaw, *Angew. Chem.* **93**, 289 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 290 (1981); *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2343.
- 18) D. Seyferth und H. P. Withers, *Organometallics* **1**, 1294 (1982).
- 19) E. Lindner und G. A. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **244**, C9 (1983).
- 20) H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* **209**, 197 (1981).
- 21) W. Bertleff und H. Werner, *Chem. Ber.* **115**, 1012 (1982).
- 22) H. Werner, B. Heiser und Ch. Burschka, *Chem. Ber.* **115**, 3069 (1982).
- 23) H. Brunner, H. Buchner, J. Wachter, I. Bernal und W. H. Ries, *J. Organomet. Chem.* **244**, 247 (1983).
- 24) U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, *J. Organomet. Chem.* **215**, 187 (1981).
- 25) U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1117 (1981).
- 26) A. Antoniadis, W. Hiller, U. Kunze, H. Schaal und J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1289 (1982).
- 27) A. Rau, Dissertation, Universität Tübingen 1981.
- 28) H. Brunner, *Acc. Chem. Res.* **12**, 250 (1979).
- 29) H. P. M. M. Ambrosius, A. H. I. M. van der Linden und J. J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.* **204**, 211 (1980).
- 30) W. P. Bosman, J. H. Noordik, H. P. M. M. Ambrosius und J. H. Cras, *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 7 (1980).
- 31) E. W. Abel und M. O. Dunster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 98.
- 32) K. G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramowski, *J. Organomet. Chem.* **209**, 355 (1981).
- 33) R. O. Harris, J. Powell, A. Walker und P. V. Yaneff, *J. Organomet. Chem.* **141**, 217 (1977).
- 34) D. H. M. W. Thewissen, J. G. Noltes und J. J. Steggerda, *Inorg. Chim. Acta* **51**, 135 (1981).
- 35) D. H. M. W. Thewissen, J. G. Noltes, J. Willemse und J. W. Diesveld, *Inorg. Chim. Acta* **59**, 181 (1982).
- 36) A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, *J. Organomet. Chem.* **335**, 177 (1982).
- 37) Computer BNC 28 des Multikernspektrometers Bruker WP 80; ITRCAL, NMR-Simulation and Iteration Program, 28-S00100 PB, Version 51200 der Fa. Spectrospin AG, Zürich.
- 38) M. van Gorkom und G. E. Hall, *Quart. Rev.* **22**, 14 (1968).
- 39) W. Schöniger, *Mikrochim. Acta* **1955**, 123; **1956**, 869.
- 40) E. Wagner, *Mikrochim. Acta* **1957**, 19.
- 41) Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius, Delft, mit PDP 11/60-Rechner am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen.
- 42) Programmsystem MULTAN 78 (P. M. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, Universitäten York und Louvain-la-Neuve 1978).
- 43) Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz & Ass., Inc., College Station, Texas, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- 44) D. T. Cromer und J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4, The Kynoch Press, Birmingham, England 1974.

[128/83]