

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

## Stabilisierung von Thioxophosphanen und Dithioxophosphanen mit Carbonylmetall-Komplexen

*Ekkehard Lindner\*, Konrad Auch, Gerhard Andreas Weiß, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi*

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

Eingegangen am 9. Mai 1986

In der schützenden Koordinationssphäre der Carbonylmolybdän- und -mangan-Komplexe  $\eta^2\text{-}\{[\text{M}](\text{CO})_2\text{RPS}\}[\text{M}]\text{CO}$  (**4a–d**, **5a,c–f**) ( $[\text{M}] = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})$  (**4**),  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**5**);  $\text{R} = \text{CH}_3$  (**a**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**b**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**c**),  $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (**d**),  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**e**),  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**f**)) lassen sich Thioxophosphate RPS (**a–f**) stabilisieren. Man erhält **4a–d**, **5a,c–f** durch Enthalogenieierung der Thioxophosphorane  $\text{RP}(\text{S})\text{Cl}_2$  (**1a–d**) mit  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (**2**) bzw. aktiviertem Magnesium bei Anwesenheit von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (**3**) oder alternativ mit  $\text{Mg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  in THF. Durch Schwefelübertragungsreaktionen werden als Nebenprodukte auch die Dithioxophosphoran-Komplexe  $[\text{M}](\text{CO})_2\text{RPS}_2[\text{M}]\text{CO}$  (**6d**, **7c–f**) ( $[\text{M}] = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})$  (**6**),  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**7**)) gebildet. Für die Erzeugung von **4**, **6** sind elektronische Gründe maßgebend. Bei der Bildung der Manganverbindungen **5**, **7** beobachtet man eine ausgeprägte Abhängigkeit der Produktverteilung vom Raumbedarf der organischen Substituenten R. **6d** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ .

### Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, LIII<sup>1)</sup>

#### Stabilization of Thioxophosphanes and Dithioxophosphanes with Carbonyl Metal Complexes

The thioxophosphanes RPS (**a–f**) [ $\text{R} = \text{CH}_3$  (**a**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**b**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**c**),  $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (**d**),  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**e**),  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**f**)] are stabilized in the protecting coordination sphere of the carbonylmolybdenum and -manganese complexes  $\eta^2\text{-}\{[\text{M}](\text{CO})_2\text{RPS}\}[\text{M}]\text{CO}$  (**4a–d**, **5a,c–f**) ( $[\text{M}] = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})$  (**4**),  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**5**)). **4a–d**, **5a,c–f** are obtained by dehalogenation of the thioxophosphoranes  $\text{RP}(\text{S})\text{Cl}_2$  (**1a–d**) with  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (**2**) and activated magnesium in the presence of  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (**3**), respectively, or alternatively with  $\text{Mg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  in THF. As by-products also the dithioxophosphorane complexes  $[\text{M}](\text{CO})_2\text{RPS}_2[\text{M}]\text{CO}$  (**6d**, **7c–f**) ( $[\text{M}] = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})$  (**6**),  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  (**7**)) are formed by sulfur transfer reactions. For the generation of **4**, **6** electronic reasons are relevant. Considering the formation of the manganese compounds **5**, **7** a distinct dependence of the product distribution is observed on the steric demand of the organic substituents R. **6d** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $Z = 2$ .

Durch Verwendung besonders sperriger<sup>2)</sup> oder elektronenreicher<sup>3)</sup> organischer Substituenten gelang in den zurückliegenden Jahren die Stabilisierung von Di-

phosphenen. Entsprechende Verbindungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Organylgruppen lassen sich jedoch nur in Form ihrer Metallkomplexe<sup>4)</sup> isolieren. Dagegen gelingt die Stabilisierung der zu Diphosphenen  $RP=PR$  formal isoelektronischen Thioxophosphane  $RP=S$  durch Einführung von sperrigen Resten nicht, da nur der Phosphor geschützt werden kann und somit bei Syntheseversuchen von Thioxophosphanen, welche in verschiedener Hinsicht mit Olefinen vergleichbar sind<sup>5)</sup>, Oligomerisierungen<sup>6)</sup> oder anderweitige, meist von einer  $P=S$ -Bindungsspaltung begleitete, Zersetzungsreaktionen<sup>7)</sup> auftreten. Auch Dithioxophosphorane existieren, mit Ausnahme des sterisch behinderten 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Derivats, nicht in monomerer Form, sondern unterliegen der Dimerisierung<sup>8)</sup>.

Nachdem vereinzelt über die Komplexstabilisierung von Thioxophosphanen<sup>9,10)</sup> und Dithioxophosphoranen<sup>11)</sup> berichtet wurde, befaßt sich diese Arbeit mit Untersuchungen über den Einbau beider reaktiver Moleküle in die schützende Koordinationssphäre von Carbonylmetall-Komplexen.

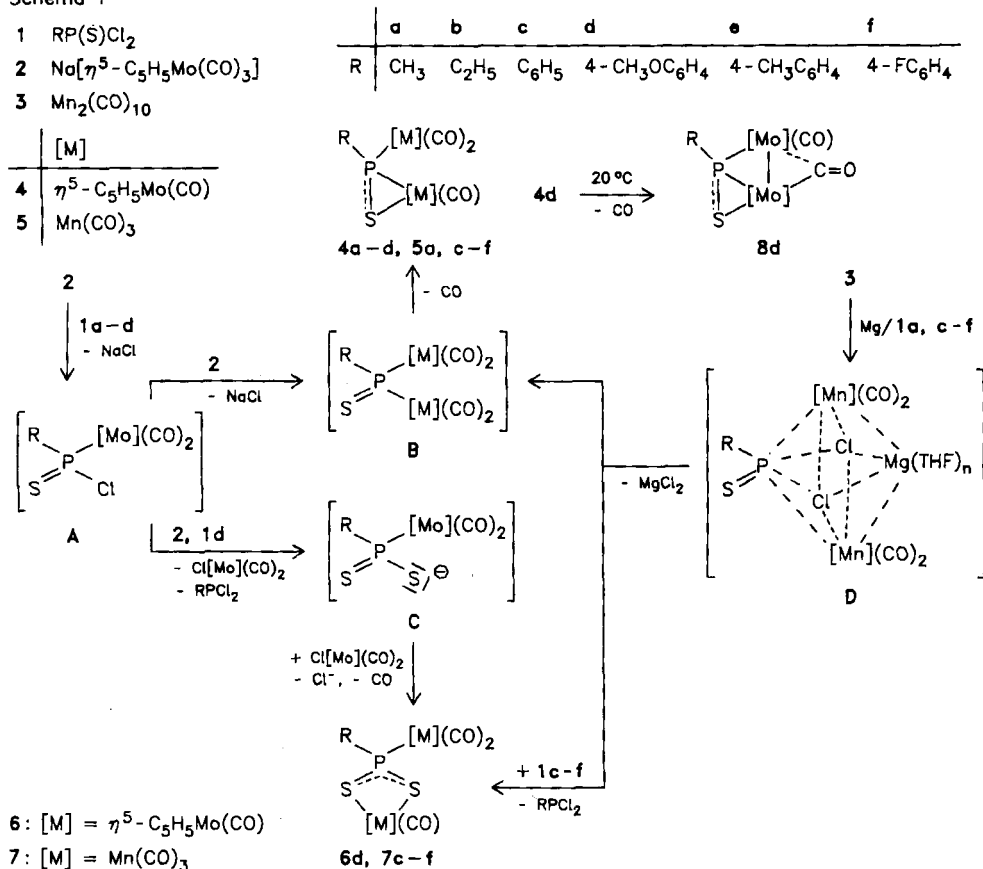
## Resultate und Diskussion

Setzt man (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)bis(trimethylsilyl)phosphan<sup>12)</sup> bei  $-80^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{SnCl}_2$  um, so erhält man kein Thioxophosphan  $R-\bar{P}=S$ , sondern dessen Trimeres  $(\text{RPS})_3$ <sup>6)</sup> und  $\text{RPS}_2$ <sup>9)</sup>. Dagegen gelingt der Einbau der instabilen Thioxophosphane und Dithioxophosphorane in die Koordinationssphäre von Carbonylmolybdän- und -mangan-Komplexen.

Bei der Einwirkung der Thioxophosphorane **1a–f** auf  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (**2**) bzw.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (**3**), bei gleichzeitiger Anwesenheit von aktiviertem Magnesium im Falle von **3**, erhält man nach chromatographischer Trennung der Produkte im wesentlichen die Molybdän- und Manganverbindungen **4a–d**, **6d** bzw. **5a,c–f** und **7c–f** (Schema 1). Verwendet man anstelle von **3** und Magnesium direkt  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ , so entsteht wegen der gegenüber **2** größeren Oxidationsempfindlichkeit<sup>13)</sup> des Manganats überwiegend nur **3**; **5** und **7** treten dagegen nur in Spuren auf. Deshalb ist anzunehmen, daß bei der Bildung der Molybdän-Komplexe **4** und **6** der erste Reaktionsschritt aus einer Substitution von  $\text{Cl}^-$  durch  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$  in **1a–d** besteht. Das hieraus resultierende Zwischenprodukt **A** kann mit überschüssigem **2** auf zweierlei Weise weiterreagieren. Einerseits besteht die Möglichkeit einer Zweitsubstitution zu **B**, das sich unter CO-Eliminierung und Knüpfung einer Molybdän-Schwefel-Bindung zu **4a–d** stabilisiert. Andererseits ist auch eine Oxidation von noch nicht umgesetztem **2** zu  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  (im Reaktionsgemisch neben  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  nachweisbar) durch **A** denkbar, der sich unter Beteiligung von **1** eine zum metallsubstituierten Dithiophosphinat-Anion **C** führende Schwefelübertragung anschließt, welches mit  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  **6b–d** liefert<sup>14)</sup>. Der alternative Reaktionsweg ist wegen der geringeren Oxidationsempfindlichkeit von **2** allerdings wenig begünstigt. **6b,c** entstehen in so geringen Mengen, daß sie nur noch IR-spektroskopisch nachweisbar sind (vgl. Tab. 1).

Für die Synthese von **5a,c–f** und **7c–f** muß von  $\text{Mg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  oder aktiviertem Magnesium und **3** ausgegangen werden. Die Erkenntnis, daß Na-

Schema 1



[Mn(CO)<sub>5</sub>] nicht zum Erfolg führt, legt einen Reaktionsverlauf nahe, bei dem das Monosubstitutionsprodukt A keine Rolle spielt. Vielmehr läßt sich mit dem engen Ionenpaar Mg[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> und den Thioxophosphoranen **1a, c-f** ein Übergangszustand **D** formulieren, aus dem in einem Schritt MgCl<sub>2</sub> abgespalten wird. Handelt es sich bei R um einen Substituenten mit kleinem van-der-Waals-Wirkungsradius<sup>15)</sup> (z. B. R = CH<sub>3</sub>), so werden in einer Synchronreaktion zwei Phosphor-Mangan-Bindungen geknüpft unter Bildung des Zwischenprodukts **B**, das sich unter CO-Abspaltung zu **5** mit zusätzlichem Mangan-Schwefel-Kontakt stabilisiert. Mit **1a** entsteht ausschließlich **5a**<sup>9)</sup>. Räumlich anspruchsvollere Reste R in **D** behindern dagegen den Angriff des zweiten Mn(CO)<sub>5</sub>-Restes auf das Phosphor-Atom. Unter Beteiligung von **1c-f** tritt nunmehr eine Schwefelübertragung in Konkurrenz, der sich die Knüpfung einer Mangan-Schwefel-Bindung anschließt. Als Endprodukte treten somit neben **5c-f** auch **7c-f** auf, welche das Molekülgerüst der Dithioxophosphorane enthalten.

Während also für das Auftreten der molybdänhaltigen Zwischenprodukte **A, B** und **C** weniger sterische als elektronische Gründe maßgebend sind, beobachtet

man beim Mangan-System die ausgeprägte Abhängigkeit der Produktverteilung vom Raumbedarf der organischen Substituenten R. Speziell bei Verwendung stöchiometrischer Mengen von  $\text{Mg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  ist, im Gegensatz zum Molybdän-System, bei allen hier beschriebenen Reaktionen mit Mangan kein  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  feststellbar. Auch diese Indizien sprechen für einen unterschiedlichen Reaktionsverlauf.

Gezielte Versuche, in die Metall-Phosphor-Bindungen von **4** und **5** Schwefel aus **1** einzuschieben, sind durchweg mißlungen. Dieses Verhalten stützt die Auffassung, daß die Schwefelübertragung bereits zu einem früheren Zeitpunkt erfolgt.

Die Komplexe **4** und **5**<sup>9)</sup> zeigen eine enge strukturelle Beziehung zu den  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexen von Eisen<sup>16)</sup>, Molybdän<sup>17)</sup> und Cobalt<sup>18)</sup>, in denen lediglich der metallorganische Rest am Phosphor durch einen organischen Substituenten ausgetauscht ist. Dieser Schritt führt offensichtlich zu einer erheblichen Destabilisierung des dreigliedrigen  $\text{M}-\text{P}-\text{S}$ -Ringsystems, das im Falle von  $(\text{OC})_4\text{Mn}-\text{S}=\text{PR}_2$ <sup>19)</sup> nicht faßbar ist und sofort einer Dimerisierung zu  $[(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{SPR}_2)]_2$  unterliegt. Zwischen beiden Spezies liegt ein dissoziatives Gleichgewicht vor.

Die dunkelbraunen bzw. gelben bis orangefarbenen Thioxophosphan- und Dithioxophosphan-Komplexe des Molybdäns und Mangans **4a–d**, **6d** bzw. **5a, c–f**, **7c–f**, in denen beide Liganden jeweils als Vierelektronendonatoren fungieren, lösen sich in unpolaren Solventien mäßig, in polaren Mitteln jedoch leicht. Im Gegensatz zum kristallisierten Zustand zersetzen sich ihre Lösungen allmählich schon bei 20°C, vor allem bei Anwesenheit von Luftsauerstoff. **4a–d** spalten bei Raumtemperatur langsam ein CO-Molekül ab (vgl. Schema 1). Die Reaktion wurde am Beispiel von **4d** quantitativ verfolgt, dabei wurde die bereits von Alper<sup>10)</sup> beschriebene Verbindung **8d** erhalten.

Die Zusammensetzung der Komplexe **4–7** ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren oder elektronenstoßinduzierten Massenspektren; in letzteren beobachtet man erwartungsgemäß zuerst die schrittweise Abspaltung aller CO-Liganden. Bemerkenswerterweise tritt im Spektrum von **4d** das Bruchstück  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_5]^+$  mit beachtlicher Intensität auf. Ausgehend vom Molekül-Ion wird somit formal  $\text{RP}=\text{S}$  abgespalten.

Im 5- $\mu\text{m}$ -Bereich der IR-Spektren ( $\text{CCl}_4$ ) von **4a–d** findet man vier bzw. fünf und in denjenigen von **6b–d** vier CO-Absorptionen (vgl. Tab. 1), welche auf die Anwesenheit von  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ - und  $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Gruppierungen zurückzuführen sind.

Bei Annahme von lokaler  $C_{4v}$ - (Rassen  $2A_1 + B_1 + E$ ) und  $C_s$ -Symmetrie (Rassen  $3A' + A''$ ) bzw.  $C_{4v}$ - und  $C_{2v}$ -Symmetrie (Rassen  $2A_1 + B_1 + B_2$ ) für die  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - bzw.  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Reste in den Thioxophosphan- und Dithioxophosphan-Komplexen **5** bzw. **7** des Mangans lassen sich durch Vergleich der IR-Spektren (*n*-Hexan) dieser Verbindungen mit entsprechenden einkernigen Spezies<sup>14,19,20)</sup> sämtliche CO-Banden eindeutig zuordnen (vgl. Tab. 1). Während die CO-Absorption der eigentlich IR-verbotenen  $B_1$ -Schwingung nur in den Spektren von **5a** und **7c–f** auftaucht, ist die E-Bande in allen Fällen infolge von Symmetrieebnenverminderung aufgespalten.

Eindeutig kann in den IR-Spektren (KBr) von **6** und **7** nur die symmetrische  $\text{PS}_2$ -Valenzschwingung<sup>14)</sup> aufgefunden werden, da  $\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$  jeweils durch intensive Absorptionen der  $\text{M}-\text{C}-\text{O}$ -Deformationsschwingungen verdeckt ist. Auf ähnliche Schwierigkeiten stößt man bei der Zuordnung der  $\text{P}=\text{S}$ -Schwingungen in den Spektren der Thioxophosphan-Komplexe **4** und **5**.

Tab. 1.  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten [ $\delta$ , ppm] von **4**–**7**

4a	4b	4c	4d	4b	6c	6d		
2032 st <sup>a)</sup>	2033 st <sup>a)</sup>	2036 st <sup>a)</sup>	2035 st <sup>a)</sup>	2036 st <sup>a)</sup>	2036 st <sup>a)</sup>	2034 st <sup>a)</sup>		
		1971 st	1968 st	1965 sch	1974 sch	1968 sch		
1959 sst	1958 sst	1963 sst	1960 sst	1957 sst	1958 sst	1956 sst		
1939 m	1938 m	1940 m	1938 m					
1854 m	1851 m	1852 m	1851 m	1868 m	1870 m	1869 m		
7.2 <sup>b)</sup>	19.6 <sup>b)</sup>	2.8 <sup>b)</sup>	2.8 <sup>b)</sup>			167.4 <sup>b)</sup>		
5a <sup>g)</sup>	5c	5d	5e	5f	7c	7d	7e	7f
2124 m <sup>c)</sup>	2124 m <sup>c)</sup>	2122 m <sup>c)</sup>	2122 m <sup>c)</sup>	2124 m <sup>c)</sup>	2125 m <sup>d)</sup>	2124 m <sup>d)</sup>	2124 m <sup>d)</sup>	2126 m <sup>d)</sup>
2071 m					2087 m	2086 m	2086 m	2087 m
2064 st	2069 st	2068 st	2068 st	2069 st	2073 s	2072 s	2072 s	2074 s
2038 sst	2043 sst	2041 sst	2041 sst	2041 sst	2044 sst	2042 sst	2043 sst	2043 sst
2034 sst	2037 sst	2036 sst	2037 sst	2037 sst	2040 sst	2038 sst	2039 sst	2040 sst
2023 st-sst	2023 st-sst	2021 st-sst	2021 st-sst	2024 st-sst	2027 st	2025 st	2026 st	2028 st
1999 m-st	2001 m-st	2001 m-st	2001 m-st	2001 m-st	2012 st	2010 st	2011 st	2012 st
1978 st-sst	1979 st	1978 st	1979 st	1980 st	2000 m-st	1999 m-st	1999 m-st	2000 m-st
1955 st	1951 st	1950 st	1951 st	1952 st	1961 st	1960 st	1960 st	1962 st
21.6 <sup>e)</sup>	30.8 <sup>e)</sup>	29.2 <sup>e)</sup>	29.2 <sup>e)</sup>	28.2 <sup>e)</sup>	144.7 <sup>f)</sup>	142.1 <sup>f)</sup>	141.6 <sup>f)</sup>	142.6 <sup>f)</sup>

<sup>a)</sup> In  $\text{CCl}_4$ . — <sup>b)</sup> In THF. — <sup>c)</sup> In *n*-Hexan; Reihenfolge der Zuordnung:  $\text{A}_1, \text{B}_1$  (nur bei **5a**),  $\text{A}', \text{E}$  (aufgespalten),  $\text{A}_1, \text{A}', \text{A}'', \text{A}'$ . — <sup>d)</sup> In *n*-Hexan; Reihenfolge der Zuordnung:  $\text{A}_1, \text{A}_1, \text{B}_1, \text{E}$  (aufgespalten),  $\text{A}_1, \text{B}_1, \text{A}_1, \text{B}_2$ . — <sup>e)</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ . — <sup>f)</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-50^\circ\text{C}$ .

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 1) von **4**–**7** sind durch Singulets gekennzeichnet, die im Falle von **6** und **7** gegenüber **4** und **5** deutlich tieffeldverschoben sind.

Während die  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Protonen am exocyclischen Molybdän in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4** und **6** nur zu einem Signal führen, beobachtet man für die an das endocyclische Molybdän gebundene  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Einheit infolge  $^{31}\text{P}$ -Kopplung ein Dublett.

Der Röntgenstrukturanalyse von **6d** läßt sich entnehmen, daß der Komplex ein intaktes 4-Methoxyphenyldithioxophosphan-Fragment enthält (vgl. Abb. 1). Durch die zusätzliche, auffallend lange  $\text{Mo}(1)-\text{P}$ -Einfachbindung erhält der Phosphor, im Gegensatz zum freien Dithioxo(*tri-tert*-butylphenyl)phosphoran<sup>8)</sup>, eine nahezu ideale tetraedrische Umgebung (vgl. Tab. 2). Die an die  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2$ -

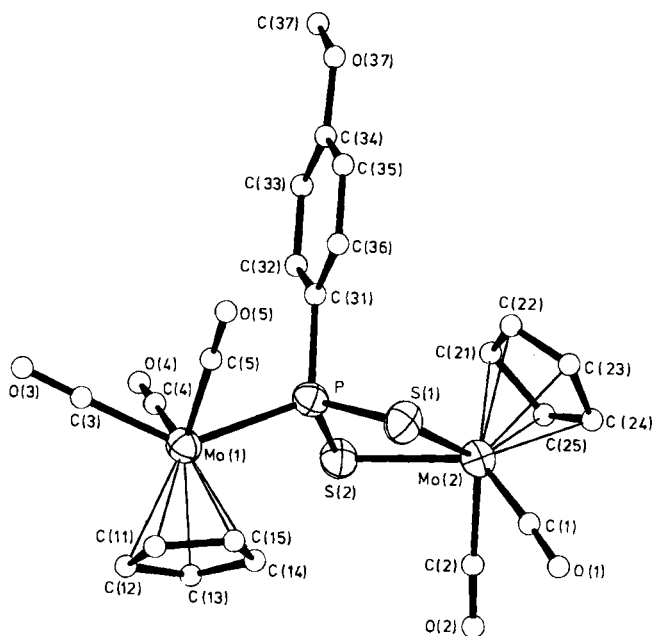


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 6d

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in 6d (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mo(1)-P	253.2(4)	Mo(2)-S(2)	254.8(5)	P-C(31)	185(1)
Mo(1)-C(3)	199(2)	Mo(2)-C(1)	190(2)	C(34)-O(37)	138(2)
Mo(1)-C(4)	198(2)	Mo(2)-C(2)	195(2)	C(37)-O(37)	138(2)
Mo(1)-C(5)	198(2)	Mo(2)-C(21)	237(2)	C(41)-C(42)	152(4)
Mo(1)-C(11)	230(2)	Mo(2)-C(22)	238(2)	C(42)-C(43)	152(4)
Mo(1)-C(12)	231(2)	Mo(2)-C(23)	227(2)	C-O	116 <sup>a)</sup>
Mo(1)-C(13)	235(2)	Mo(2)-C(24)	223(2)	Cp (C-C)	137 <sup>a)</sup>
Mo(1)-C(14)	234(2)	Mo(2)-C(25)	230(2)	Ph (C-C)	138 <sup>a)</sup>
Mo(1)-C(15)	229(2)	S(1)-P	203.5(6)		
Mo(2)-S(1)	255.2(4)	S(2)-P	205.0(6)		
Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P-Mo(1)-C(3)	136.0(5)	C(1)-Mo(2)-C(2)	72.4(9)	Mo(1)-C(3)-O(3)	176(2)
P-Mo(1)-C(4)	77.1(5)	Mo(2)-S(1)-P	88.7(2)	Mo(1)-C(4)-O(4)	177(2)
P-Mo(1)-C(5)	77.5(4)	Mo(2)-S(2)-P	88.5(2)	Mo(1)-C(5)-O(5)	178(1)
C(3)-Mo(1)-C(4)	78.0(8)	Mo(1)-P-S(1)	114.9(2)	P-C(31)-C(32)	122(1)
C(3)-Mo(1)-C(5)	77.6(7)	Mo(1)-P-S(2)	111.3(2)	P-C(31)-C(36)	118(1)
C(4)-Mo(1)-C(5)	109.9(6)	Mo(1)-P-C(31)	114.5(5)	C(33)-C(34)-O(37)	121(2)
S(1)-Mo(2)-S(2)	76.5(1)	S(1)-P-S(2)	101.2(3)	C(35)-C(34)-O(37)	118(2)
S(1)-Mo(2)-C(1)	80.9(6)	S(1)-P-C(31)	106.0(5)	C(34)-O(37)-C(37)	120(2)
S(1)-Mo(2)-C(2)	119.5(6)	S(2)-P-C(31)	108.0(5)	C(41)-C(42)-C(43)	109(3)
S(2)-Mo(2)-C(1)	130.4(4)	Mo(2)-C(1)-O(1)	177(1)	Ph (C-C-C)	120 <sup>a)</sup>
S(2)-Mo(2)-C(2)	81.4(6)	Mo(2)-C(2)-O(2)	176(2)		

<sup>a)</sup> Mittelwerte

Einheit geknüpften Schwefelatome fungieren als Dreielektronendonator. Entsprechend einem geringeren  $\pi$ -Anteil sind die P–S-Abstände in **6d** im Vergleich zu  $\text{C}_6\text{H}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{PS}_2$  von 190 auf 204 pm aufgeweitet. Ebenso wie die Mo(1)–P-Entfernung findet man auch die Mo(2)–S(1)- und Mo(2)–S(2)-Distanzen im oberen Bereich von Einfachbindungen. Diese Wechselwirkung bedingt eine Verengung des S–P–S-Winkels auf  $101^\circ$ . Die Ebenen P, S(1), S(2) und Mo(2), S(1), S(2) bilden untereinander einen Interplanarwinkel von  $24.5^\circ$ .

Von **5a**<sup>9)</sup> wurde kürzlich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Aufgrund vergleichbarer spektroskopischer Daten läßt sich das Strukturmodell auch auf **5c–f** übertragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft, dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München, und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

## Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden bei  $20^\circ\text{C}$  und, mit Ausnahme der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Mangankomplexe **5** und **7**, unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem  $\text{N}_2$  durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet ( $\text{P}_2\text{O}_{10}$ , Natrium,  $\text{LiAlH}_4$ ) und  $\text{N}_2$ -gesättigt.

IR-Spektren: Beckman IR 12 (5- $\mu\text{m}$ -Bereich) und FT-Spektrometer Bruker IFS 113c. —  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und AC 80 (Meßfrequenzen 80, 80.13, 32.39, 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ ). — Massenspektren: Varian MAT 711 A. — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104. — Metallbestimmungen: Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 4000. — Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Lobar-Fertigsäule Gr. B (310-25) LiChroprep Si 60 (40–63  $\mu\text{m}$ ) (Fa. Merck); Duramat-Pumpe (Fa. CFG).

1. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Molybdän-Komplexe 4a–d, 6d, 8d*: Zu einer Lösung von 10.0 mmol **2** in 50 ml THF tropft man innerhalb 1 h eine solche von 5.0 mmol **1a–d**. Nach 1 h Rühren wird das Solvens i. Vak. abgezogen, der braune Rückstand in 50 ml  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan (5:1) aufgenommen, NaCl abfiltriert (P 4) und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet [Merck Kieselgel 60, 40–63  $\mu\text{m}$ , Akt. I, Säule 20 cm  $\times$  20 mm, Elutionsmittel  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan (5:1)]. Reihenfolge der Fraktionen: 1.  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  (rot), 2. **4a–d** (dunkelbraun), 3. **6b–d** (braun), 4.  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  (orangefarben). Im Falle von **4a** ist  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  die dritte Fraktion. Bei nochmaliger säulenchromatographischer Reinigung von **4d** kann stets als rote Vorfraktion **8d** in geringen Ausbeuten isoliert werden. Nach Umkristallisieren von **4a–d, 6d** aus  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan (1:1) bei  $-20^\circ\text{C}$  erhält man analysenreine Kristalle.

1. *Dicarbonyl*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -(methylthioxophosphan-P: P,S)-[tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän]molybdän (**4a**): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , 0.88 g (10.0 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  und 0.75 g (5.0 mmol  $\cong$  0.53 ml) **1a**. Ausb. 1.19 g (44%), Zers.-P.  $155^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.94 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 6.8 Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.33 (s; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.36 (d,  $^3J_{\text{PH}}$  = 0.9 Hz; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). — IR (KBr): 1360 s [ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ], 1285 s [ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ], 876 s, 868 s

$[\text{Q}_{\text{as}}(\text{CH}_3)]$ ,  $693\text{ cm}^{-1}$ , s  $[\nu(\text{P}-\text{C})]$ . — MS (70 eV):  $m/z = 544$  (16%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ), 404 (100,  $\text{M} - 5\text{CO}$ ), 163 (44,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Mo}_2\text{O}_5\text{PS}$  (540.2) Ber. C 35.58 H 2.43 Mo 35.52 S 5.94

Gef. C 35.76 H 2.28 Mo 35.80 S 5.75

2. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -(ethylthioxophosphan- $P:P,S$ )-[tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän]molybdän (**4b**): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , 0.88 g (10.0 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  und 0.82 g (5.0 mmol  $\pm$  0.60 ml) **1b**. Ausb. 0.72 g (26%). Zers.-P.  $129^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.75\text{--}1.95$  (m; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20–3.10 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.34 (s; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.36 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 0.9\text{ Hz}$ ; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 558$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_5\text{PS}$  (554.2) Ber. C 36.84 H 2.73 Mo 34.62 S 5.79

Gef. C 36.28 H 2.71 Mo 34.08 S 5.61

3. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -(phenylthioxophosphan- $P:P,S$ )-[tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän]molybdän (**4c**): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , 0.88 g (10.0 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  und 1.06 g (5.0 mmol  $\pm$  0.75 ml) **1c**. Ausb. 0.24 g (8%), Zers.-P.  $188^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.81$  (s; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.24 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 0.8\text{ Hz}$ ; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.04–7.84 (m; 5H, Ph). — MS (70 eV):  $m/z = 606$  (2%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ), 466 (21,  $\text{M} - 5\text{CO}$ ), 163 (21,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_5\text{PS}$  (602.3) Ber. C 41.88 H 2.51 Mo 31.86 S 5.32

Gef. C 42.05 H 2.67 Mo 31.05 S 5.33

4. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -[ (4-methoxyphenyl)thioxophosphan- $P:P,S$ ]-[tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän]molybdän (**4d**): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , 0.88 g (10.0 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  und 1.21 g (5.0 mmol  $\pm$  0.86 ml) **1d**. Ausb. 0.92 g (29%), Zers.-P.  $170^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.79$  (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.95 (s; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.38 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 0.8\text{ Hz}$ ; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.68–7.67 (m; 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). — MS (70 eV):  $m/z = 636$  (1%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ), 496 (7,  $\text{M} - 5\text{CO}$ ), 466 {23,  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_5]^+$ }, 163 (100,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{PS}$  (632.3) Ber. C 41.79 H 2.71 Mo 30.35 S 5.07

Gef. C 42.00 H 2.71 Mo 30.43 S 5.15

5. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -[ (4-methoxyphenyl)dithioxophosphoran- $P:S,S'$ ]-[tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän]molybdän (**6d**): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , 0.88 g (10.0 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  und 1.21 g (5.0 mmol  $\pm$  0.86 ml) **1d**. Ausb. 0.13 g (4%), Schmp.  $109^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.92$  (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.19 (s; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.83 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 0.7\text{ Hz}$ ; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.96–8.10 (m; 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). — IR (KBr):  $535\text{ cm}^{-1}$ , m-st  $[\nu(\text{PS}_2)]$ . — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 668$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{PS}_2$  (664.4) Ber. C 39.78 H 2.58 Mo 28.88 S 9.65

Gef. C 40.03 H 2.45 Mo 29.14 S 9.43

6.  $\mu$ -Carbonyl-tricarbonylbis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -[ (4-methoxyphenyl)thioxophosphan- $P:P,S$ ]dimolybdän ( $\text{Mo}-\text{Mo}$ ) (**8d**): Einwaage 316 mg (0.50 mmol) **4d**, Ausb. 12 mg (3%), Schmp.  $208^\circ\text{C}$  (Zers.) [Lit.<sup>10</sup>  $208^\circ\text{C}$  (Zers.)]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.88$  (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.92 (s; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.14 (s; 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.95–7.96 (m; 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) (Lit.<sup>10</sup> 3.83, 4.86, 5.10, 6.90–7.90). — IR (KBr): 1968 m, 1921 sst, 1866 sst  $[\nu(\text{C}\equiv\text{O})]$ ,  $1845\text{ cm}^{-1}$ , st  $[\nu(\text{C}=\text{O})]$  (Lit.<sup>10</sup> 1961, 1922, 1866, 1848).

## II. Darstellung der Mangan-Komplexe 5 und 7

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **5a,e** und **7c–f** aus **3** und **1a,c–f** bei Anwesenheit von aktiviertem Magnesium<sup>21</sup>): Zum Gemisch von 10.0 mmol hochreaktivem Magnesium



(erhalten aus wasserfreiem  $\text{MgCl}_2$  und Kalium in  $\text{THF}^{21}$ ) und 2.5 mmol **3** in 100 ml THF wird bei  $20^\circ\text{C}$  innerhalb 3 h eine Lösung von 3.5 mmol **1a,c-f** in 50 ml THF getropft. Man rührt noch 2 h, läßt überschüssiges Magnesium absitzen und pipettiert die überstehende Reaktionslösung in ein Schlenkrohr. Das THF wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 100 ml Diethylether versetzt und die Lösung nach 30 min Rühren filtriert (P3). Nach Entfernen des Diethylethers i. Vak. erfolgt säulenchromatographische Trennung [Merck Kieselgel 60,  $40-63\ \mu\text{m}$ , Akt. I, Säule  $5\ \text{cm} \times 25\ \text{mm}$ , Elutionsmittel  $n\text{-Hexan}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1)] des in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  gelösten Rückstandes, die als zweite Fraktion reines **5a**<sup>9)</sup>, bei den arylsubstituierten Verbindungen ein Gemisch aus **5c-f** und **7c-f** liefert. **7c-f** kristallisieren bei  $-25^\circ\text{C}$  aus Toluol. **5c-f** lassen sich durch mitteldruckchromatographische Behandlung der Mutterlauge anreichern [Lobar Fertigsäule Gr. B ( $310-25\ \text{mm}$ ) LiChroprep Si 60 ( $40-63\ \mu\text{m}$ ) (Fa. Merck), Elutionsmittel  $n\text{-Hexan}/\text{Diisopropylether}$  (2:1), erste Hälfte der breiten, gelben Fraktion]. Die Kristallisation erfolgt aus Toluol bei  $-25^\circ\text{C}$ .

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a,c,d,f und 7c,d,f aus  $\text{Mg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und 1a,c,d,f:* Zu einer Suspension von 10.0 mmol hochreaktivem Magnesium<sup>21)</sup> in 100 ml THF gibt man 2.5 mmol **3** und rührt 30 min bei  $20^\circ\text{C}$ . Anschließend wird zur filtrierten Lösung (P4) innerhalb 3 h eine solche von 3.5 mmol **1a,c,d,f** in 50 ml THF bei  $20^\circ\text{C}$  getropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

#### 1. Nonacarbonyl- $\mu$ -(methylthioxophosphan-P:P,S)-dimangan (5a)

a) Aus **3** und **1a** bei Anwesenheit von aktiviertem Magnesium: Einwaage 980 mg (2.5 mmol) **3** und 520 mg (3.5 mmol  $\pm 0.37\ \text{ml}$ ) **1a**. Ausb. 78 mg (7%), Schmp.  $104^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.13$  (d,  $^2J_{\text{PH}} = 6.4\ \text{Hz}$ ;  $\text{CH}_3$ ). — IR (KBr): 2970 ss [ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ], 2930 ss [ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ], 1422 s, 1412 s [ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ], 1288 ss [ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ], 884 m, 866 s-m [ $\rho(\text{CH}_3)$ ],  $707\ \text{cm}^{-1}$ , m [ $\nu(\text{P}-\text{C})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z = 440$  (19%,  $\text{M}^+$ ), 188 (100,  $\text{M} - 9\text{CO}$ ), 173 (17,  $\text{PSMn}_2^+$ ), 142 (57,  $\text{SMn}_2^+$ ).

b) Aus  $\text{Mg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und **1a**: Ausb. 124 mg (11%).

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Mn}_2\text{O}_9\text{PS}$  (440.0) Ber. C 27.29 H 0.68 Mn 24.97 S 7.28

nach a) Gef. C 27.12 H 0.77 Mn 25.21 S 7.09

nach b) Gef. C 27.14 H 0.57 Mn 24.73 S 7.59

2. Nonacarbonyl- $\mu$ -(phenylthioxophosphan-P:P,S)-dimangan (5c) aus  $\text{Mg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und **1c**: Einwaage 980 mg (2.5 mmol) **3** und 738 mg (3.5 mmol  $\pm 0.53\ \text{ml}$ ) **1c**. Ausb. 136 mg (11%), Schmp.  $107^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.20-7.79$  (m; Ph). — MS (70 eV):  $m/z = 502$  (4%,  $\text{M}^+$ ), 250 (100,  $\text{M} - 9\text{CO}$ ), 195 (58,  $\text{PhPSMn}^+$ ), 142 (18,  $\text{SMn}_2^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_5\text{Mn}_2\text{O}_9\text{PS}$  (502.1) Ber. C 35.88 H 1.00 Mn 21.88 S 6.39

Gef. C 36.12 H 1.01 Mn 21.63 S 6.47

3. Nonacarbonyl- $\mu$ -[(4-methoxyphenyl)thioxophosphan-P:P,S]-dimangan (5d) aus  $\text{Mg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und **1d**: Einwaage 980 mg (2.5 mmol) **3** und 843 mg (3.5 mmol  $\pm 0.60\ \text{ml}$ ) **1d**. Ausb. 144 mg (11%), Schmp.  $93^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.79$  (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.75–7.71 (m; 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). — MS (70 eV):  $m/z = 532$  (3%,  $\text{M}^+$ ), 280 (58,  $\text{M} - 9\text{CO}$ ), 138 (100,  $\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{P}^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_7\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{PS}$  (532.1) Ber. C 36.11 H 1.33 Mn 20.65 S 6.02

Gef. C 36.14 H 1.43 Mn 20.71 S 5.88

4. Nonacarbonyl- $\mu$ -[(4-methylphenyl)thioxophosphan-P:P,S]-dimangan (5e) aus **3** und **1a** bei Anwesenheit von aktiviertem Magnesium: Einwaage 980 mg (2.5 mmol) **3** und 787 mg (3.5 mmol  $\pm 0.56\ \text{ml}$ ) **1e**. Ausb. 105 mg (8%), Schmp.  $109^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 2.33$  (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 7.01–7.71 (m; 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (70 eV):  $m/z = 516$  (7%, M<sup>+</sup>), 264 (100, M – 9 CO), 209 (23, H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PSMn<sup>+</sup>), 142 (14, SMn $\frac{1}{2}$ ).

C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>9</sub>PS (516.1) Ber. C 37.23 H 1.37 Mn 21.29 S 6.21

Gef. C 37.08 H 1.21 Mn 21.08 S 6.43

5. Nonacarbonyl- $\mu$ -[(4-fluorphenyl)thioxophosphan-P:P,S]-dimangan (5f) aus Mg/[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> und 1f: Einwaage 980 mg (2.5 mmol) 3 und 805 mg (3.5 mmol  $\pm$  0.52 ml) 1f. Ausb. 127 mg (10%), Schmp. 116°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.69$ –7.81 (m; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (70 eV):  $m/z = 520$  (9%, M<sup>+</sup>), 268 (100, M – 9 CO), 213 (28, FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PSMn<sup>+</sup>), 142 (18, SMn $\frac{1}{2}$ ).

C<sub>15</sub>H<sub>4</sub>FMn<sub>2</sub>O<sub>9</sub>PS (520.1) Ber. C 34.64 H 0.76 F 3.65 Mn 21.13 S 6.16

Gef. C 34.90 H 0.75 F 4.07 Mn 21.27 S 6.35

6. Nonacarbonyl- $\mu$ -(phenyldithioxophosphoran-P:S,S')-dimangan (7c)

a) Aus 3 und 1c bei Anwesenheit von aktiviertem Magnesium: Einwaage 980 mg (2.5 mmol) 3 und 738 mg (3.5 mmol  $\pm$  0.53 ml) 1c. Ausb. 97 mg (7%), Schmp. 125°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.36$ –8.45 (m; Ph). – IR (KBr): 541 cm<sup>-1</sup>, m [v(PS<sub>2</sub>)]. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 534$  (M<sup>+</sup>).

b) Aus Mg[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> und 1c: Ausb. 103 mg (8%).

C<sub>15</sub>H<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>9</sub>PS<sub>2</sub> (534.2) Ber. C 33.73 H 0.94 Mn 20.57 S 12.00

nach a) Gef. C 33.95 H 0.94 Mn 20.18 S 11.89

nach b) Gef. C 33.78 H 1.06 Mn 20.34 S 11.86

7. Nonacarbonyl- $\mu$ -[(4-methoxyphenyl)dithioxophosphoran-P:S,S']-dimangan (7d)

a) Aus 3 und 1d bei Anwesenheit von aktiviertem Magnesium: Einwaage 980 mg (2.5 mmol) 3 und 843 mg (3.5 mmol  $\pm$  0.60 ml) 1d. Ausb. 153 mg (11%), Schmp. 137°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.91$  (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.98–8.21 (m; 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – IR (KBr): 538 cm<sup>-1</sup>, m [v(PS<sub>2</sub>)]. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 564$  (M<sup>+</sup>).

b) Aus Mg[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> und 1d: Ausb. 145 mg (10%).

C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>10</sub>PS<sub>2</sub> (564.2) Ber. C 34.04 H 1.24 Mn 19.47 S 11.35

nach a) Gef. C 33.87 H 1.13 Mn 19.62 S 11.19

nach b) Gef. C 33.83 H 1.06 Mn 19.38 S 11.21

8. Nonacarbonyl- $\mu$ -[(4-methylphenyl)dithioxophosphoran-P:S,S']-dimangan (7e) aus 3 und 1e bei Anwesenheit von aktiviertem Magnesium: Einwaage 980 mg (2.5 mmol) 3 und 787 mg (3.5 mmol  $\pm$  0.56 ml) 1e. Ausb. 142 mg (10%), Schmp. 103°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.47$  (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 7.25–8.17 (m; 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – IR (KBr): 534 cm<sup>-1</sup>, m [v(PS<sub>2</sub>)]. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 548$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>9</sub>PS<sub>2</sub> (548.2) Ber. C 35.06 H 1.29 Mn 20.04 S 11.70

Gef. C 34.87 H 1.15 Mn 20.09 S 11.58

9. Nonacarbonyl- $\mu$ -[(4-fluorphenyl)dithioxophosphoran-P:S,S']-dimangan (7f)

a) Aus 3 und 1f bei Anwesenheit von aktiviertem Magnesium: Einwaage 980 mg (2.5 mmol) 3 und 805 mg (3.5 mmol  $\pm$  0.52 ml) 1f. Ausb. 118 mg (9%), Schmp. 135°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.12$ –8.33 (m; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – IR (KBr): 534 cm<sup>-1</sup>, m [v(PS<sub>2</sub>)]. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 552$  (M<sup>+</sup>).

b) Aus Mg[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> und 1f: Ausb. 125 mg (9%).

C<sub>15</sub>H<sub>4</sub>FMn<sub>2</sub>O<sub>9</sub>PS<sub>2</sub> (552.2) Ber. C 32.63 H 0.73 F 3.44 Mn 19.90 S 11.61

nach a) Gef. C 32.57 H 0.77 F 5.33 Mn 19.62 S 10.67

nach b) Gef. C 32.85 H 0.79 F 4.12 Mn 19.79 S 11.43

III. Röntgenstrukturanalyse von **6d**<sup>22)</sup>

Einkristalle von **6d** wurden aus  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$  (1:1) erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen.

Tab. 3. Kristall- und Meßdaten von **6d**

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{PS}_2 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{14}$ , Molmasse 707.45, Kristallabmessungen  $0.3 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 732.8(3)$ ,  $b = 1159.3(4)$ ,  $c = 1757.2(4) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 108.24(4)^\circ$ ,  $\beta = 90.87(4)^\circ$ ,  $\gamma = 99.14(4)^\circ$ ,  $V = 1396.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.682 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000)$  706,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$   $11.13 \text{ cm}^{-1}$ , Strahlung  $\text{Mo-K}\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Meßbereich  $\Theta_{\text{max}} 24^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h -8 \rightarrow 8$ ,  $k -13 \rightarrow 13$ ,  $l -20 \rightarrow 20$ , Gesamtzahl der Reflexe 6307, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  2786, Verfeinerte Parameter 310, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS),  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.086$

Tab. 4. Lageparameter der Atome von **6d** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Mo(1)	-0.1931(2)	0.0432(1)	-0.18880(7)	C(13)	-0.208(3)	0.099(2)	-0.0488(9)
Mo(2)	-0.4739(2)	-0.4019(1)	-0.15367(8)	C(14)	-0.119(3)	-0.004(2)	-0.0730(9)
S(1)	-0.2051(6)	-0.3011(4)	-0.2147(2)	C(15)	0.036(2)	0.021(2)	-0.1073(9)
S(2)	-0.5593(6)	-0.1937(4)	-0.1449(2)	C(21)	-0.742(3)	-0.481(2)	-0.244(1)
P	-0.3635(5)	-0.1767(3)	-0.2246(2)	C(22)	-0.606(3)	-0.522(2)	-0.285(1)
O(1)	-0.145(2)	-0.460(1)	-0.0676(8)	C(23)	-0.530(3)	-0.589(2)	-0.250(1)
O(2)	-0.521(2)	-0.310(1)	0.0300(7)	C(24)	-0.615(3)	-0.598(2)	-0.185(1)
O(3)	-0.149(2)	0.247(1)	-0.2743(8)	C(25)	-0.756(3)	-0.531(2)	-0.177(1)
O(4)	-0.604(2)	0.067(1)	-0.2203(7)	C(31)	-0.479(2)	-0.240(1)	-0.3270(8)
O(5)	-0.020(2)	-0.085(1)	-0.3474(7)	C(32)	-0.657(2)	-0.231(2)	-0.343(1)
O(37)	-0.713(2)	-0.396(1)	-0.5604(7)	C(33)	-0.745(3)	-0.282(2)	-0.420(1)
C(1)	-0.274(2)	-0.441(1)	-0.102(1)	C(34)	-0.637(3)	-0.340(2)	-0.483(1)
C(2)	-0.498(4)	-0.340(2)	-0.038(1)	C(35)	-0.465(3)	-0.348(2)	-0.467(1)
C(3)	-0.159(3)	0.173(2)	-0.242(1)	C(36)	-0.376(2)	-0.298(1)	-0.3900(9)
C(4)	-0.452(2)	0.059(1)	-0.2110(9)	C(37)	-0.901(3)	-0.391(2)	-0.579(1)
C(5)	-0.086(2)	-0.040(1)	-0.2904(9)	C(41)	0.401(4)	0.019(3)	0.498(2)
C(11)	0.062(3)	0.144(2)	-0.103(1)	C(42)	0.376(5)	0.102(3)	0.582(2)
C(12)	-0.090(2)	0.194(2)	-0.068(1)	C(43)	0.195(4)	0.150(3)	0.581(2)

Tab. 3 enthält die Kristalldaten, Meßbedingungen und das Ergebnis der Verfeinerungen. Für die Strukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  angenommen, die sich im Verlauf der Rechnung<sup>23)</sup> bestätigte. Mit MULTAN<sup>24)</sup> gelang die Lösung der Struktur. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS<sup>25)</sup> durchgeführt. In der Elementarzelle wurde ein *n*-Hexan-Molekül gefunden. Bei der Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergibt sich der endgültige *R*-Wert von 0.069. Die Ortskoordinaten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

## CAS-Registry-Nummern

1a: 676-98-2 / 1b: 993-43-1 / 1c: 3497-00-5 / 1d: 37632-19-2 / 1e: 6588-16-5 / 1f: 1682-51-5 / 2: 12107-35-6 / 3: 10170-69-1 / 4a: 103349-42-4 / 4b: 103349-43-5 / 4c: 103349-44-6 / 4d: 103349-45-7 / 5a: 89509-61-5 / 5c: 103349-48-0 / 5d: 103349-49-1 / 5e: 103349-50-4 / 5f: 103349-51-5 / 6d: 103349-46-8 / 6d · 1/2 Hexan: 103349-47-9 / 7c: 103367-03-9 / 7d: 103349-52-6 / 7e: 103349-53-7 / 7f: 103349-54-8 / 8d: 86392-82-7 / Mo(CO)<sub>6</sub>: 13939-06-5 / Mg[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>: 103349-55-9

- <sup>1)</sup> LII. Mitteilung: E. Lindner und P. Neese, Z. Naturforsch., Teil B **41**, 870 (1986).
- <sup>2)</sup> M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4587 (1981); A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood und W. E. Hunter, Inorg. Chem. **23**, 2582 (1984); L. Weber und K. Reizig, Angew. Chem. **97**, 868 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 865 (1985); C. Couret, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo und J. Satgé, Organometallics **5**, 113 (1986), und die dort zitierte Literatur.
- <sup>3)</sup> E. Niecke und R. Rüger, Angew. Chem. **95**, 154 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 155 (1983); E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl und W. Schoeller, Angew. Chem. **95**, 495 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 486 (1983).
- <sup>4)</sup> A. H. Cowley, Acc. Chem. Res. **17**, 386 (1984), und die dort zitierte Literatur; J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens und K. R. Dixon, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 2237; J. Borm, G. Huttner, O. Orama und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. **282**, 53 (1985); H. Lang, O. Orama und G. Huttner, ebenda **291**, 293 (1985); K. A. Schugart und R. F. Fenske, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3384 (1985); R. A. Jones, M. H. Seeberger und B. R. Whittlesey, ebenda **107**, 6424 (1985); M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito und S. Nagase, Angew. Chem. **97**, 230 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 211 (1985).
- <sup>5)</sup> S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 1186; Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 546 (1975); **48**, 3733 (1975).
- <sup>6)</sup> H. Köhler und A. Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 807 (1877); M. Baudler, D. Koch, T. Vakratsas, E. Tolls und K. Kipker, Z. Anorg. Allg. Chem. **413**, 239 (1975); B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne und H. Goldwhite, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 691; C. Lensch, W. Clegg und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 723; C. Lensch und G. M. Sheldrick, ebenda **1984**, 2855; J. Navech, M. Revel und R. Kraemer, Tetrahedron Lett. **26**, 207 (1985).
- <sup>7)</sup> M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, Angew. Chem. **95**, 416 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 418 (1983); M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Ando und N. Inamoto, Heterocycles **21**, 475 (1984); E. Lindner, G. A. Weiß, W. Hiller und R. Fawzi, J. Organomet. Chem. **255**, 245 (1983); ebenda, im Druck; D. Seyferth und H. P. Withers jr., Organometallics **1**, 1294 (1982); J. P. Fackler jr., A. M. Mazany, D. Seyferth, H. P. Withers jr., T. G. Wood und C. F. Campana, Inorg. Chim. Acta **82**, 31 (1984).
- <sup>8)</sup> R. Appel, F. Knoch und H. Kunze, Angew. Chem. **95**, 1008 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 1004 (1983); M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando und N. Inamoto, Chem. Lett. **1984**, 317.
- <sup>9)</sup> E. Lindner, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem. **96**, 287 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 320 (1984).
- <sup>10)</sup> H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrigiani und A. C. Willis, Organometallics **2**, 1422 (1983).
- <sup>11)</sup> G. J. Kruger, S. Lotz, L. Linford, M. van Dyk und H. G. Raubenheimer, J. Organomet. Chem. **280**, 241 (1985).
- <sup>12)</sup> W. Paulen, Dissertation, Universität Bonn 1983.
- <sup>13)</sup> A. Giraudeau, P. Lemoine, M. Gross und P. Braunstein, J. Organomet. Chem. **202**, 455 (1980).
- <sup>14)</sup> E. Lindner und K.-M. Matejcek, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 854 (1971); J. Organomet. Chem. **29**, 283 (1971).
- <sup>15)</sup> R. C. Weast und M. J. Astle, CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 59<sup>th</sup> Ed., CRC Press, Boca Raton 1979.
- <sup>16)</sup> E. Lindner, C. P. Krieg, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber. **118**, 1398 (1985).
- <sup>17)</sup> E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, Angew. Chem. **96**, 705 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 738 (1984).

- <sup>18)</sup> E. Lindner und K. E. Frick, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>19)</sup> E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. **110**, 3889 (1977); E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, ebenda **114**, 3281 (1981); J. Organomet. Chem. **218**, 41 (1981).
- <sup>20)</sup> R. B. King, Organomet. Synth., Vol. 1, Academic Press, New York 1965.
- <sup>21)</sup> R. D. Rieke und S. E. Bales, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1775 (1974).
- <sup>22)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51828, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>23)</sup> Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- <sup>24)</sup> MULTAN 82, P. Main et al., Department of Physics, University of York, York, England.
- <sup>25)</sup> N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr., Sect. A **39**, 158 (1983).

[96/86]