

Notiz/Note

Koordinationschemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine, X^[1]

Darstellung und Molekülstruktur eines Cyclopentadienyl-1,3-dithiol- π -Komplexes, [C₅Cl₃(SH)₂]Mn(CO)₃[☆]

Karlheinz Sünkel* und Adrian Blum

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 8. Februar 1992

Key Words: Cymantrenethiols / Perhalogenated cyclopentadienyl complexes / Dicymantrenyl disulfide / Manganese complexes

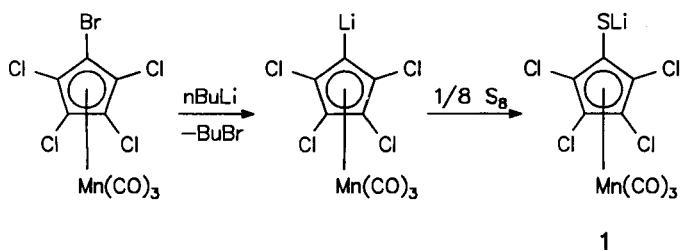
Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, X^[1]. – Synthesis and Molecular Structure of a Cyclopentadienyl-1,3-dithiol π Complex, [C₅Cl₃(SH)₂]Mn(CO)₃

The reaction of [C₅Cl₄Li]Mn(CO)₃ with elemental sulfur leads to [C₅Cl₄SLi]Mn(CO)₃ (**1**), which is easily oxidized by air to the disulfide (OC)₃Mn[C₅Cl₄S – SCl₄C₅]Mn(CO)₃ (**2**). Addition of one equivalent of BuLi, followed by an excess of S₈ produces

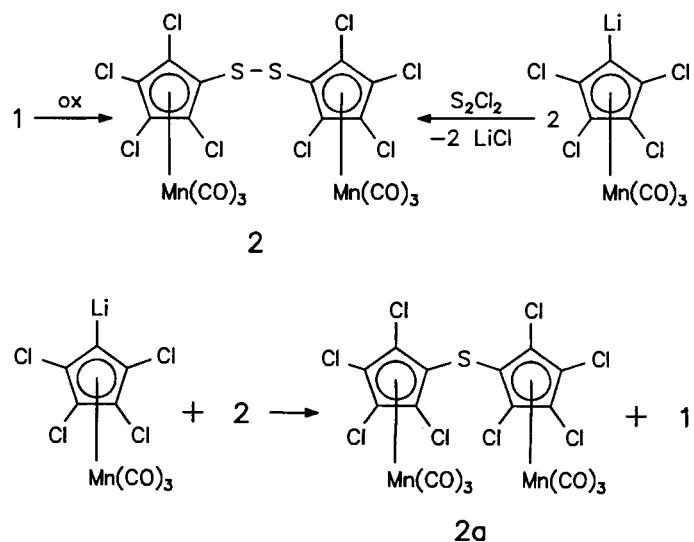
the dithiolate [C₅Cl₃(SLi)₂]Mn(CO)₃ (**3**), which yields the di-thiol [C₅Cl₃(SH)₂]Mn(CO)₃ (**5**) upon hydrolysis. The molecular structures of **2** and **5** have been determined by X-ray diffraction.

Die Chemie von Thiolat-Komplexen [M(SR)_n] der Übergangsmetalle ist ein seit langem intensiv untersuchtes Gebiet, vor allem wegen der biologischen Bedeutung dieser Komplexe, aber auch wegen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften einiger ihrer Vertreter^[2]. Interessante Verbindungen sind daher auch zu erwarten, wenn man durch Verwendung metallorganischer Thiolat-Liganden RS⁻, in denen der Rest R ein π -gebundenes Übergangsmetall enthält, zu di- oder polymetallischen Komplexen gelangt. Für diese Untersuchungen wurde bisher meist Ferrocen-1,1'-dithiol verwendet. Neben einer Vielzahl von Verbindungen mit Hauptgruppenelementen, die als Brücke zwischen beiden Ringen fungieren^[3], wurden auch einige wenige Beispiele mit Übergangsmetallen wie Pd oder Pt beschrieben^[4]. Hier wurde eine Wechselwirkung zwischen dem Eisen-Atom und dem S gebundenen Metall diskutiert^[4b]. Unbekannt sind bisher allerdings Cyclopentadienyl-Komplexe, die zwei Thiolfunktionen an einem Ring enthalten. Da wir ausgehend von (C₅Cl₄Br)Mn(CO)₃ schon bis zu fünf Alkylthio-Reste in den Cyclopentadienylring einführen und dabei [C₅(SMe)₅]-Mn(CO)₃ erhalten konnten^[5], haben wir auch die Möglichkeiten zur Darstellung eines π -koordinierten Cyclopentadienyl-Liganden mit mehreren SH-Funktionen untersucht.

Setzt man (in gewohnter Weise^[5]) aus [C₅Cl₄Br]Mn(CO)₃ und Butyllithium erhaltenes [C₅Cl₄Li]Mn(CO)₃ mit elementarem Schwefel um, so entsteht in Analogie^[6] zur entsprechenden Reaktion an CpMn(CO)₃ das Lithiumthiolat **1**.



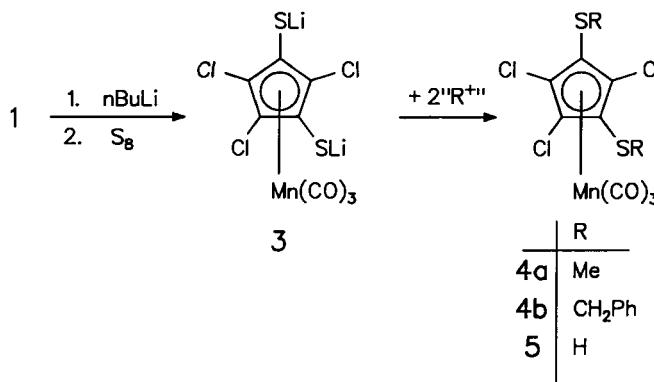
Der Versuch der Protonierung von **1** führt auch bei sorgfältigem Luftausschluß nicht zu einem entsprechenden Monothiol. Einzig isolierbar ist das aus **1** durch Oxidation hervorgegangene Disulfid **2**, das auch gezielt und in besseren Ausbeuten durch Rühren einer Lösung von **1** an Luft erhalten werden kann. Ein weiterer synthetischer Zugang zu **2**, und in Analogie zu der von Herberhold^[6] beschriebenen Umsetzung am Cymantren-Grundkörper, besteht in der Umsetzung von [C₅Cl₄Li]Mn(CO)₃ mit S₂Cl₂.



Die Struktur von **2** als Disulfid konnte auch mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (siehe unten). Die Reaktion von **2** mit [C₅Cl₄Li]Mn(CO)₃ führt unter Rückbildung von **1** zu dem von uns^[7] schon früher beschriebenen Dicymantrenylsulfid (**2a**). Da **1** in wasserfreiem N₂-gesättigtem Diethylether gut löslich ist, lässt es

sich problemlos erneut mit Butyllithium und elementarem Schwefel umsetzen, wobei das schwerlösliche Dithiolat **3** ausfällt.

Der dianionische Charakter von **3** wird durch das IR-Spektrum belegt, das eine weitere deutliche bathochrome Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden im Vergleich zu dem Monoanion **1** aufweist (siehe exp. Teil). Durch Alkylierung von **3** mit Methyltriflat bzw. Benzylchlorid entstehen die Cymanthrenyl-bis(thioether) $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SR})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**4a**: R = Me, **4b**: R = CH_2Ph). **4a** wurde von uns schon früher auf anderem Wege erhalten^[5a] und durch Röntgenstrukturanalyse^[5b] als 1,3-Bis(thioether) charakterisiert. Damit muß auch **3** ein 1,3-disubstituierter Komplex sein.



3 ist auch in THF schwerlöslich und damit einer weiteren schnellen Lithiierungsreaktion nicht mehr zugänglich. In der Hoffnung, durch Silylierung zu einer besser löslichen „Form“ von **3** zu kommen, setzten wir dieses mit $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ um. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhielten wir ein Produkt **5**, das nach seinem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Silylgruppe mehr enthielt, dafür aber ein Signal bei $\delta = 2.53$ aufwies. Die Vermutung, daß es sich bei **5** um das Bis(thiol) $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SH})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$ handelt, konnten wir durch Röntgenstrukturanalyse der aus dem Eluat erhaltenen Kristalle bestätigen (siehe unten).

Im Unterschied zu dem offensichtlich extrem luftempfindlichen Monothiol, das wir niemals isolieren konnten, ist das Bis(thiol) **5** im festen Zustand luftstabil^[8]. Es sollte sich daher gut als Grundkörper für die Synthese bi- oder trimetallischer Thiolat-Komplexe eignen. Dies wollen wir demnächst genauer untersuchen.

Molekülstrukturen von **2** und **5**

Abb. 1 zeigt die Struktur von **2** im Kristall. Unseres Wissen gibt es noch keine Röntgenstrukturuntersuchung eines derartigen „metallorganischen Disulfids“, so daß Vergleiche nur mit rein organischen Derivaten möglich sind. Hierbei erweist sich **2** als völlig normal^[9]. Die S–S-Bindungslänge ist im typischen Bereich von 205 ± 3 pm und der Diederwinkel von $85.7(4)^\circ$ liegt dem üblichen Wert von 85° sehr nah. Die beiden Fünfringe sind planar mit maximalen Abweichungen von 1.0 bzw. 1.7 pm und schließen einen Winkel von 33.2° ein. Die von den Atomen C11–S11–S21 aufgespannte Ebene bildet mit dem C11 enthaltenden Fünfring einen Winkel von 79° .

Abb. 2 zeigt die Struktur von **5**. Wie erwartet, stehen die beiden SH-Substituenten in 1,3-Stellung zueinander. Die fünf Ring-C-Atome weichen maximal um 1.0 pm von der mittleren Ringebene ab, und auch die C–C-Abstände zeigen keine Verzerrung auf. Die Bindungslängen zu den Cl- bzw. S-Atomen sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich. Die fünf Ringsubstituenten befinden sich alle auf der dem Mangan abgewendeten Seite des Cyclopentadienylringes, wobei die S-Atome um etwa 9, die Cl-Atome um durchschnittlich 15 pm aus dieser Ebene verschoben sind. Dies entspricht in der Tendenz der Struktur^[5b] der analogen Bis(methylthio)verbindung **4a**, in der allerdings die S-Atome auf der dem Mangan zugewendeten Seite des Ringes zu liegen kommen. Die Wasserstoff-Atome konnten nicht lokalisiert werden und wurden daher weggelassen. Es zeigen sich aber intermolekulare Kontakte zwischen einem S-Atom (S2) und dem O-Atom einer Metall-Carbonylgruppe (O2) mit einem Abstand von 318 pm. Dies kann vielleicht als Hinweis auf eine Art Wasserstoff-Brückenbindung zwischen diesen beiden Atomen gedeutet werden, obwohl keine einleuchtende Begründung für eine derartige Wechselwirkung erkennbar ist.

tadienyrringes, wobei die S-Atome um etwa 9, die Cl-Atome um durchschnittlich 15 pm aus dieser Ebene verschoben sind. Dies entspricht in der Tendenz der Struktur^[5b] der analogen Bis(methylthio)verbindung **4a**, in der allerdings die S-Atome auf der dem Mangan zugewendeten Seite des Ringes zu liegen kommen. Die Wasserstoff-Atome konnten nicht lokalisiert werden und wurden daher weggelassen. Es zeigen sich aber intermolekulare Kontakte zwischen einem S-Atom (S2) und dem O-Atom einer Metall-Carbonylgruppe (O2) mit einem Abstand von 318 pm. Dies kann vielleicht als Hinweis auf eine Art Wasserstoff-Brückenbindung zwischen diesen beiden Atomen gedeutet werden, obwohl keine einleuchtende Begründung für eine derartige Wechselwirkung erkennbar ist.

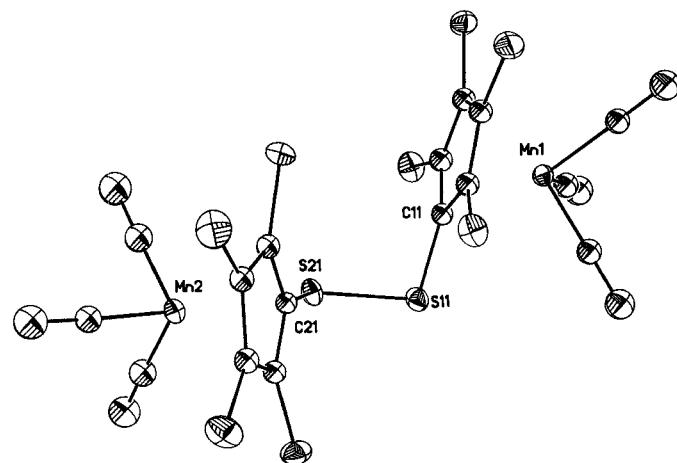


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. Die thermische Ellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: C11–S11 175(1), C21–S21 175(1), S11–S21 206.1(4); C11–S11–S21 102.4(3), S11–S21–C21 104.5(3)

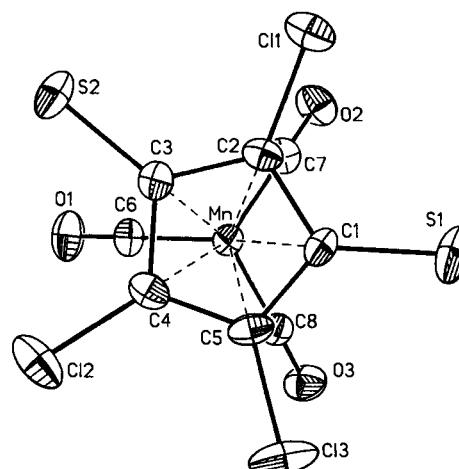


Abb. 2. Molekülstruktur von **5**. Die thermische Ellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Ausgewählte Abstände [pm]: C1–S1 172.2(5), C2–C1 171.5(6), C3–S2 172.0(5), C4–Cl2 171.0(5), C5–Cl3 172.5(6)

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Beck sehr herzlich für die Unterstützung dieser Arbeiten mit Institutsmitteln sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, immer unter N₂ in wasserfreien N₂-gesättigten Lösungsmitteln in Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Die Darstellung von [C₅Cl₄Li]Mn(CO)₃ erfolgte wie früher beschrieben^[5]. Die verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Produkte; für die Chromatographie wurde Kieselgel 60 von Merck benutzt. Die eingesetzte „BuLi-Lösung“ war 1.6 M in Hexan. Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Syntex-Nicolet-Diffraktometer R3 durchgeführt (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan). Weitere experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse sind Tab. 1, Atomkoordinaten Tab. 2 und 3 zu entnehmen.

Umsetzung von [C₅Cl₄Li]Mn(CO)₃ mit Schwefel

a) 420 mg (1.00 mmol) [C₅Cl₄Br]Mn(CO)₃ werden unter N₂ in 10 ml Et₂O gelöst und bei -78°C mit 0.625 ml (1.00 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Nach 30 min. Röhren werden 32 mg (0.125 mmol) festes S₈ zugegeben. Innerhalb 4 h wird auf -20°C erwärmt. Bei 0°C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Pentan gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 320 mg (84%) 1. — IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ = 2026 cm⁻¹, 1956 (CO).

b) Eine Lösung von 1.50 g (3.57 mmol) [C₅Cl₄Br]Mn(CO)₃ in 20 ml Et₂O wird bei -78°C mit 2.3 ml (3.68 mmol) BuLi-Lösung 30 min gerührt und dann mit 0.96 g (3.75 mmol) S₈ versetzt. Nach 3 h bei -78°C wird auf Raumtemp. gebracht und 16 h an Luft

Tab. 1. Kristallographische Angaben zu den Strukturuntersuchungen^[10]

	2	5
Molekülformel	C ₁₆ Cl ₈ Mn ₂ O ₆ S ₂	C ₈ H ₂ Cl ₃ MnO ₃ S ₂
Molmasse	745.78	371.5
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P ₂ / <i>c</i>	P ₂ / <i>1</i> /n
a[pm]	1364.4(5)	1245.9(4)
b	1269.7(5)	757.7(1)
c	1533.9(5)	1463.4(4)
β [°]	108.82(3)	109.06(2)
Zellvolumen [nm ³]	2.515(2)	1.3057(6)
Z	4	4
d _{ber.} [g/cm ³]	1.97	1.88
Strahlung	MoK _α	MoK _α
μ [mm ⁻¹]	2.015	1.888
Kristalldimension [mm]	0.4x0.3x0.3	0.3x0.3x0.08
2θ-Bereich	4-50°	2-50°
Oktant	+h ± k ±	±h +k ±
gemessene Reflexe	6540	4990
davon unabhängig	3724	2308
davon beobachtet ($ F \geq 4\sigma F $)	2300	1617
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
min./max. Transmission	0.369/0.407	0.403/0.495
verwend. Programme	SHELXTL 4.1	SHELXTL Plus 4.11/V
Lösungsmethode	direkt	direkt
Verfeinerung	full-matrix- least-square	full-matrix- least-square
anisotrope Atome	Mn, Cl, S	alle außer H
H-Atome	-	nicht lokalisiert
Anzahl verfeineter Parameter	197	154
R	0.0605	0.0451
R _w ($w = (\sigma^2(F) + g F ^2)^{-1/2}$)	0.0663	0.0379
g	0.0005	0.000
max./min. Restelektronendichte	0.70/-0.61	0.66/-0.34

gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und so lange mit Et₂O und CH₂Cl₂ gewaschen, bis das Eluat farblos ist. Die vereinigten Lösungen werden mit ca. 5 g Kieselgel verrührt und dann i. Vak. vollständig eingedampft. Das so präparierte Kieselgel wird auf eine Chromatographiesäule (Kieselgel, etwa 20 cm × 3 cm) gegeben. Die mit Hexan eluierte hellgelbe Fraktion wird bis auf etwa 10 ml eingeengt und dann auf -78°C gekühlt. Die hierbei

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm²] in 2; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
Mn(1)	1380(1)	7137(1)	9206(1)	43(1)
C(11)	2727(6)	7748(6)	8969(5)	43(2)
C(12)	1840(7)	8090(7)	8260(6)	53(2)
C(13)	1284(7)	7228(7)	7784(6)	50(2)
C(14)	1840(7)	6303(7)	8172(6)	47(2)
C(15)	2716(7)	6613(6)	8901(6)	46(2)
S(11)	3695(2)	8503(2)	9747(2)	52(1)
Cl(12)	1537(2)	9397(2)	7978(2)	76(1)
Cl(13)	211(2)	7270(3)	6811(2)	84(1)
Cl(14)	1518(2)	5050(2)	7766(2)	77(1)
Cl(15)	3691(2)	5790(2)	9529(2)	65(1)
C(1)	566(8)	8149(8)	9385(7)	62(3)
O(1)	27(6)	8832(6)	9481(5)	92(2)
C(2)	405(7)	6153(8)	9122(6)	55(3)
O(2)	-193(5)	5509(6)	9082(5)	81(2)
C(3)	1935(7)	6945(7)	10408(7)	56(3)
O(3)	2312(5)	6844(5)	11205(5)	79(2)
Mn(2)	6650(1)	8103(1)	8432(1)	42(1)
C(21)	5445(6)	7964(6)	9020(5)	38(2)
C(22)	5369(6)	7114(6)	8381(5)	44(2)
C(23)	6264(7)	6523(7)	8661(6)	45(2)
C(24)	6923(7)	6938(7)	9510(6)	46(2)
C(25)	6423(6)	7806(6)	9727(5)	41(2)
S(21)	4569(2)	8992(2)	8948(2)	51(1)
Cl(22)	4296(2)	6850(2)	7444(2)	70(1)
Cl(23)	6508(2)	5385(2)	8154(2)	80(1)
Cl(24)	8084(2)	6419(2)	10160(2)	77(1)
Cl(25)	6861(2)	8519(2)	10728(2)	69(1)
C(4)	5994(8)	8597(8)	7313(7)	66(3)
O(4)	5566(6)	8848(6)	6547(5)	93(2)
C(5)	7728(7)	7718(7)	8090(6)	52(2)
O(5)	8403(6)	7407(6)	7859(5)	80(2)
C(6)	7215(7)	9355(8)	8798(7)	63(3)
O(6)	7589(6)	10179(6)	9069(5)	91(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm²] in 5

	x	y	z	U
Mn	7381(1)	1808(1)	4629(1)	45(1)
S(1)	8794(2)	4742(2)	6459(1)	89(1)
Cl(1)	8350(1)	5899(2)	4103(1)	84(1)
S(2)	5757(1)	4354(2)	2708(1)	83(1)
Cl(2)	4495(1)	2418(2)	4246(2)	100(1)
Cl(3)	6373(2)	2658(2)	6541(1)	113(1)
C(1)	7631(4)	4172(6)	5487(3)	50(2)
C(2)	7463(4)	4627(6)	4513(4)	51(2)
C(3)	6370(4)	4002(7)	3929(3)	52(2)
C(4)	5857(4)	3194(6)	4560(4)	55(2)
C(5)	6639(5)	3325(7)	5509(3)	56(2)
C(6)	6660(4)	239(7)	3723(4)	59(2)
O(1)	6174(4)	-739(6)	3134(3)	93(2)
C(7)	8691(5)	1600(7)	4373(4)	61(2)
O(2)	9524(3)	1534(6)	4212(3)	88(2)
C(8)	7813(5)	133(7)	5552(4)	56(2)
O(3)	8069(4)	-909(6)	6153(3)	86(2)

ausfallenden orangegelben Kristalle werden isoliert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.40 g (15%) **2**. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2043 \text{ cm}^{-1}$, 1975, 1971 (CO). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 82.4, 96.9, 104.6 (\text{C}_5\text{X}_5)$, 219.5 (CO). $\text{C}_{16}\text{Cl}_8\text{Mn}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (745.8) Ber. C 25.76 S 8.60 Gef. C 26.13 S 8.89

Umsetzung von $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]Mn(\text{CO})_3$ mit S_2Cl_2 : Eine Lösung von 875 mg $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]Mn(\text{CO})_3$ (2.08 mmol) in 25 ml Et_2O wird bei -78°C 30 min mit 1.3 ml (2.08 mmol) BuLi-Lösung erhitzt. Dann werden 0.084 ml (1.04 mmol) S_2Cl_2 zugegeben, und die Lösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Man trennt das ausgefallene LiCl durch Zentrifugieren ab und chromatographiert die Lösung an Kieselgel mit CH_2Cl_2 . Durch Konzentrieren des Eluats auf etwa 5 ml und Abkühlen auf -20°C werden gelborange Kristalle von **2** erhalten. Ausb. ca. 100 mg (ca. 13%).

*Umsetzung von **2** mit $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]Mn(\text{CO})_3$:* Eine Lösung von 152 mg (0.36 mmol) $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]Mn(\text{CO})_3$ in 5 ml Hexan wird bei -78°C unter Röhren mit 0.226 ml (0.36 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Nach 30 min werden 270 mg (0.36 mmol) **2** zugegeben, und die Temperatur wird innerhalb 16 h auf Raumtemp. erhöht. Die erhaltene Suspension wird filtriert. Der Rückstand auf der Fritte (**1**) wird getrocknet (Ausb. 96 mg, 70%). Das gelbe Filtrat wird auf -78°C gekühlt, wobei nach mehreren Tagen gelbe Kristallchen erhalten werden, die als **2a** identifiziert werden (IR, $^{13}\text{C-NMR}$ ^[7]) (Ausb. 150 mg, 58%).

*Tricarbonyl/[1,3,4-trichlor-2,5-bis(mercacho)cyclopentadienyl]mangan (**5**):* Eine Lösung von 617 mg (1.47 mmol) $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]Mn(\text{CO})_3$ in 25 ml Et_2O wird bei -50°C mit 0.93 ml (1.49 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Nach 10 min gibt man 47 mg (0.18 mmol) S_8 hinzu und röhrt die Mischung bis zum Erreichen von Raumtemp. Sie hat dann eine tiefbraune Farbe. Es wird erneut auf -30°C abgekühlt, und 0.95 ml (1.50 mmol) BuLi-Lösung werden hinzugegeben. Nach etwa 20 min kann man die Bildung eines hellen Niederschlags erkennen. Nach weiteren 20 min gibt man 47 mg S_8 hinzu und beobachtet innerhalb von 5 min eine Reaktion, bei der sich der Feststoff zunächst langsam auflöst, nach einiger Zeit aber erneut ein gelblicher Niederschlag auszufallen beginnt. Nach Erreichen von Raumtemp. wird dieser abfiltriert, viermal mit je 5 ml kaltem Et_2O und einmal mit 40 ml Hexan gewaschen und getrocknet: Ausb. 535 mg **3** (unsauber, max. 95%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2006 \text{ cm}^{-1}$, 1934 (CO). — Das erhaltene Rohprodukt wird in 10 ml Et_2O suspendiert und mit 0.5 ml (3.87 mmol) $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ versetzt, wobei sofortige Auflösung des Feststoffes zu beobachten ist. Nach 5 min entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. bis zur Trockene und röhrt den ölichen Rückstand mit 20 ml Hexan auf. Nach Filtern wird an Kieselgel chromatographiert (2 cm \times 5 cm). Aus Hexan kristallisiert **5** bei -20°C in hellgelben rechteckigen Plättchen aus. Ausb. 178 mg (35%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2530 \text{ cm}^{-1}$ m (SH), 2040 s, 1971 vs, 1941 sh (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.53$ (SH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 87.7, 99.1, 100.9 (\text{C}_5\text{X}_5)$, 221.5 (CO).

$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_3\text{MnO}_3\text{S}_2$ (371.5) Ber. C 25.87 H 0.54 S 17.27
Gef. C 25.53 H 0.70 S 17.42

*[1,3-Bis(benzylthio)-2,4,5-trichlorcyclopentadienyl]tricarbonylmangan (**4b**):* Eine Suspension von 1.088 g (2.84 mmol) **3** in 20 ml Methanol wird nach Zugabe von 0.65 ml (5.65 mmol) Benzylchlorid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen engt man die Mischung i. Vak. vollständig ein und nimmt den ölichen Rückstand mit 20 ml Et_2O auf. Die etherische Lösung wird dreimal mit je 20 ml 10proz. Natronlauge und dreimal je 20 ml H_2O ausgeröhrt. Nach Trocknen der Et_2O -Phase mit CaCl_2 und vollständigem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das zurückbleibende dunkelgelbe Öl in 10 ml Hexan aufgenommen. Abkühlen der Lösung ergibt **4b**, gelbe rautenförmige Kristalle, die i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 860 mg (56%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2041 \text{ cm}^{-1}$ s, 1975 vs, 1967 vs, 1951 sh (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.54$ (s, CH_2Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 41.0 (\text{CH}_2\text{Ph})$, 86.2, 104.8, 114.1 (C_5X_5), 220.8 (CO).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{MnO}_3\text{S}_2$ (551.5) Ber. C 47.90 H 1.83 S 11.63
Gef. C 47.20 H 2.73 S 11.72

* Herr Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.
[¹] Teil IX: K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[²] A. Müller, E. Diemann in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, 1987, Bd. 2, S. 515ff; U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance, *ibid.*, S. 595ff.

[³] [^{3a}] A. Davison, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, 321.
— [^{3b}] M. Herberhold, C. Dörnhöfer, U. Thewald, *Z. Naturforsch., Teil B* **1990**, *45*, 741. — [^{3c}] D. Fest, C. D. Habben, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 339.

[⁴] [^{4a}] D. Seyerth, B. W. Hames, T. G. Rucker, M. Cowie, R. S. Dickson, *Organometallics* **1983**, *2*, 472. — [^{4b}] S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamuro, M. Sato, *Organometallics* **1987**, *6*, 526. — [^{4c}] R. P. Sidebotham, P. D. Beer, T. A. Hamor, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, C31.

[⁵] [^{5a}] K. Sünkel, D. Motz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 939. — [^{5b}] K. Sünkel, D. Steiner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 609.

[⁶] M. Herberhold, M. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 379.

[⁷] K. Sünkel, D. Steiner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 67.

[⁸] Die vom Grundkörper $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ abgeleiteten Monothiole $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SH})]\text{Mn}(\text{CO})_3$ sowie 1,2- und 1,3-[$\text{C}_5\text{H}_3(\text{SH})\text{Me}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ sind schon lange bekannt: [^{8a}] H. Egger, A. Nikiforov, *Monatsh. Chem.* **1969**, *100*, 1069. — [^{8b}] C. Sergheraert, P. Marcinial, E. Cuignet, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 283.

[⁹] L. Peter, G. Loi, *Phosphorus Sulfur* **1988**, *40*, 129.

[¹⁰] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56230, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[61/92]