

## Darstellung und Molekülstruktur von $\mu$ -1,2-Dithiooxalato(*S,S'*)-bis[pentacarbonylmangan(I)]

Harald Weber und Rainer Mattes\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Eingegangen am 13. März 1978

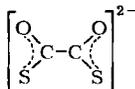
Die Struktur der zweikernigen Titelverbindung **2** wurde röntgendiffraktometrisch bestimmt. **2** entsteht durch Reaktion von  $\text{Cs}_2(\text{OSC}-\text{CSO})$  mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ . Der Thiooxalato-Ligand besitzt transplanare Konformation und verknüpft über koordinative  $\text{Mn}-\text{S}$ -Bindungen die beiden Molekülhälften.

### Preparation and Molecular Structure of $\mu$ -1,2-Dithiooxalato(*S S'*)-bis[pentacarbonylmanganese(I)]

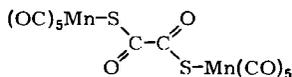
The structure of the binuclear title compound **2** has been determined from *X*-ray data. **2** is formed by reaction of  $\text{Cs}_2(\text{OSC}-\text{CSO})$  with  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ . The thiooxalato ligand has a transplanar conformation and connects the two Mn atoms through dative  $\text{Mn}-\text{S}$  bonds.

Derivate des Mangan- bzw. Rheniumcarbonyls mit *S*-Donorliganden wie Monothio- und Dithiocarbonsäuren wurden vor allem von *Hieber, Lindner, Thiele, Vahrenkamp, Kramolowsky* und Mitarbeitern<sup>1-6)</sup> untersucht. Im Zusammenhang mit Arbeiten zum komplexchemischen Verhalten der Thiooxalat-Anionen  $[\text{O}_2\text{C}-\text{CSO}]^{2-}$ ,  $[\text{O}_2\text{C}-\text{CS}_2]^{2-}$ ,  $[\text{OSC}-\text{CSO}]^{2-}$  (**1**) und  $[\text{OSC}-\text{CS}_2]^{2-}$ <sup>7-10)</sup> haben wir jetzt auch ihre Reaktion mit Metallcarbonylen und -carbonylhalogeniden untersucht.

Thiooxalate sind mehrfunktionelle, ambivalente Liganden. Ihre Komplexchemie ist außerordentlich vielseitig<sup>11,12)</sup>. Mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  bildet  $\text{Cs}_2(\text{OSC}-\text{CSO})$  unter Abspaltung von  $\text{CsBr}$  einen sehr stabilen zweikernigen Neutralkomplex (**2**), über dessen Struktur und Schwingungsspektren wir hier berichten.



**1**



**2**

## Ergebnisse und Diskussion

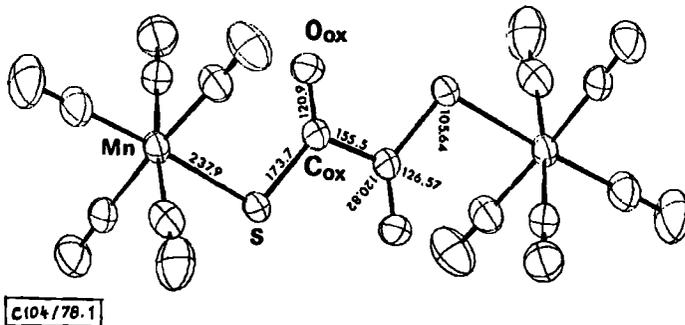
### 1. Strukturuntersuchung

Die abschließenden Parameter der Strukturuntersuchung sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Abbildung enthält einen ORTEP-Plot von **2** mit den Bindungsabständen und -winkeln im 1,2-Dithiooxalat-Liganden.

Tab.: Orts- und Temperaturparameter von **2** (Alle Ortsparameter sind mit  $10^4$  multipliziert. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimale)

Atom	x	y	z	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	5014(0)	1790(0)	2201(0)	2.84(1)	2.79(1)	2.04(1)	-0.27(1)	-0.13(1)	0.34(1)
S	4259(1)	0092(0)	3303(0)	4.37(2)	2.72(2)	1.95(2)	-0.70(2)	-0.46(1)	0.23(1)
O(1)	7592(3)	1962(2)	2941(2)	3.49(8)	4.29(9)	2.95(7)	-0.52(7)	0.04(6)	0.15(7)
O(1)	9165(3)	2060(2)	3333(1)	3.48(7)	8.32(12)	4.77(8)	-0.90(7)	-0.45(6)	-0.07(8)
O(2)	6096(3)	0600(2)	1350(2)	3.50(8)	4.58(10)	3.03(8)	-0.33(7)	0.13(6)	-0.14(7)
O(2)	6778(3)	-1523(2)	0864(2)	5.87(9)	6.40(9)	5.17(8)	-0.23(7)	1.16(7)	1.94(8)
O(3)	5513(3)	3064(2)	1290(2)	3.87(9)	4.46(10)	3.62(8)	-1.05(7)	-0.37(7)	1.04(7)
O(3)	5839(3)	3841(2)	0727(2)	6.07(9)	6.69(10)	6.25(10)	-2.08(8)	-0.42(8)	3.55(9)
O(4)	2409(3)	1524(2)	1524(1)	3.60(8)	3.07(7)	2.58(7)	-0.28(6)	0.06(6)	0.58(5)
O(4)	0842(2)	1330(2)	1147(1)	3.66(7)	5.10(8)	4.73(7)	-0.71(6)	-0.97(6)	0.79(6)
O(5)	3927(3)	2855(2)	3189(2)	3.76(8)	2.92(7)	3.35(8)	-0.12(6)	-0.45(6)	0.34(6)
O(5)	3252(3)	3483(2)	3779(1)	6.10(9)	4.13(7)	4.57(8)	1.20(6)	-0.05(7)	-0.92(6)
O(ox)	5186(3)	0508(2)	4583(1)	3.63(8)	2.40(6)	1.98(6)	0.05(6)	-0.05(5)	0.06(5)
O(ox)	6057(3)	1459(1)	4845(1)	6.50(8)	2.86(5)	2.52(5)	-1.24(5)	-0.47(5)	0.03(4)

C104/78 Tab.1



C104/78.1

Abb.: Struktur und Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel in **2**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

$\mu$ -1,2-Dithiooxalato(*S,S'*)-bis[pentacarbonylmangan(I)],  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2$ , (**2**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 662.2$  (2),  $b = 1079.0$  (7),  $c = 1262.4$  (9) pm und  $\beta = 94.93$  (5)°. Die Zelle enthält nur 2 Moleküle. Diese müssen daher auf einer der speziellen Lagen der Raumgruppe mit der Punktsymmetrie  $i$  liegen. Die 1,2-Dithiooxalat-Gruppe (**1**), welche die beiden Koordinationszentren verbindet, besitzt dann eine transplanare Konformation. **2** stellt somit eine neue, unseres Wissens bisher unbekannte Variante eines 1,2-Dithiooxalat-Komplexes dar. Der  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest ist erwartungsgemäß an das Schwefelatom der Thiocarboxylat-Gruppe gebunden, die als einzähniger Ligand fungiert. Im  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSMn}(\text{CO})_4$  ist dieselbe funktionelle Gruppe dagegen chelatartig gebunden<sup>1)</sup>. Neuere Resultate zeigen aber, daß auch Monothiobenzoat in Metallcarbonylen als einzähniger Ligand vorliegen kann<sup>1,3)</sup>.

Die im Vergleich zu CO erheblich geringere  $\pi$ -Acceptorfähigkeit des anionischen Liganden macht sich nicht nur im Schwingungsspektrum (s. u.), sondern auch in einer Verzerrung des Mn-Koordinationspolyeders bemerkbar: der Mn–C-Abstand der dazu *trans*-ständigen CO-Gruppe ist mit 184.1 (2) pm signifikant kürzer als der Mittelwert der restlichen Mn–C-Bindungen, der 187.6 (1) pm beträgt. Die Erhöhung der Elektronendichte in der erstgenannten Bindung zeigt sich auch darin, daß alle anliegenden C–Mn–C-Bindungswinkel größer als  $90^\circ$  sind (Mittelwert: 92.6 (1)). Die Geometrie von **1** ändert sich beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex in der erwarteten Weise:  $d(\text{CS})$  steigt bei fast gleichbleibendem O–C–S-Winkel von 170.4 auf 173.3 (2) pm an,  $d(\text{CO})$  verringert sich von 123.3 auf 120.9 (2) pm. Charakteristisch für alle planaren Oxalsäurederivate<sup>14)</sup> ist der relativ lange C–C-Abstand; hier 155.5 (2) pm.

## 2. Schwingungsspektren

Infolge der hohen Symmetrie von **2** ist das IR-Spektrum relativ bandenarm. Für den transplanaren Liganden **1** beobachtet man lediglich 2 Banden:  $\nu\text{CO}$  bei 1633 und  $\nu\text{CS}$  bei  $790\text{ cm}^{-1}$  (+123 bzw.  $-90\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum freien Liganden). Im Raman-Spektrum erscheint noch  $\nu\text{CC}$  bei ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Im  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungsbereich treten folgende Banden auf (Zuordnung nach lokaler  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie): IR (1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ -Lösung): 2132 m ( $A_1$ ), 2090 w ( $B_1$ ), 2050 vs (E) und  $2016\text{ cm}^{-1}$  s ( $A_1$ ); Raman (Festkörper): 2133 s ( $A_1$ ), 2065 s ( $B_1$ ), 2038 s (E) und  $2020\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ). Sie sind für eine Pentacarbonylmangan-Verbindung typisch<sup>15)</sup>. Berechnet man die Kraftkonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k$  nach Cotton und Kraihanzel<sup>16)</sup> erhält man folgende Werte:  $k_1 = 16.50$ ;  $k_2 = 17.50$  und  $k_1 = 0.19\text{ mdyn}/\text{Å}$ . Sie entsprechen damit in etwa den von Graham<sup>15)</sup> angegebenen Werten für das  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ .

## Experimenteller Teil

$\mu$ -1,2-Dithiooxalato(*S,S'*)-bis[pentacarbonylmangan(I)] (**2**): Die tiefrote Lösung von 200 mg  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  und 280 mg  $\text{Cs}_2(\text{OSC}-\text{CSO})$  in Wasser/Methanol (1:10) wird 5 h unter Stickstoff gerührt. Dann wird vom Rohprodukt abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser wird es aus 1,2-Dichlorethan umkristallisiert; grün-gelbe Kristalle, über  $120^\circ\text{C}$  Zersetzung. Ausb. 60 mg (32%).

$\text{C}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_{12}\text{S}_2$  (509.9) Ber. C 28.2 Mn 21.8 S 12.5 Gef. C 27.3 Mn 19.8 S 11.7

Die Messung der Intensitäten an einem Einkristall mit den ungefähren Abmessungen  $0.5 \times 0.5 \times 0.4\text{ mm}$  erfolgte mittels eines Synthex P2<sub>1</sub> Vierkreisdiffraktometers (Mo- $K_\alpha$ ,  $\omega$ -scan, 2250 Reflexe,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ). Patterson-Methoden führten zur Lösung der Struktur. Die Verfeinerung auf der Basis von 1813 Reflexen mit  $F_o \geq 3.92 \cdot \sigma(F_o)$  ergab einen  $R$ -Wert von 0.026 ( $R' = 0.034$ ).

## Literatur

- 1) W. Hieber und M. Gscheidmeier, Chem. Ber. **99**, 2112 (1966).
- 2) W. Hieber und W. Rohm, Chem. Ber. **102**, 2787 (1969).
- 3) E. Lindner und R. Grimmer, J. Organomet. Chem. **25**, 493 (1970), und dort zitierte Literatur; vgl. auch E. Lindner und W. Nagel, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1116 (1977).
- 4) G. Thiele und G. Liehr, Chem. Ber. **104**, 1877 (1971).
- 5) Vgl. etwa V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 1560 (1976), und dort zitierte Literatur.

- <sup>6)</sup> H. Laufen, B. Meyn, K. G. Steinhäuser, D. Vogel und R. Kramolowsky, *J. Organomet. Chem.* **112**, C 34 (1976).
- <sup>7)</sup> R. Mattes, W. Stork und J. Kahlenberg, *Spectrochim. Acta, Part A* **33**, 643 (1977).
- <sup>8)</sup> R. Mattes und W. Meschede, *Chem. Ber.* **109**, 1832 (1976).
- <sup>9)</sup> R. Mattes, W. Meschede und W. Stork, *Chem. Ber.* **108**, 1 (1975).
- <sup>10)</sup> W. Meschede und R. Mattes, *Chem. Ber.* **109**, 2510 (1976).
- <sup>11)</sup> D. Coucouwanis, N. C. Baenziger und S. M. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3875 (1973).
- <sup>12)</sup> R. Mattes und K. Mennemann, noch unveröffentlicht; K. Mennemann, Dissertation, Univ. Münster 1978.
- <sup>13)</sup> H. Weber, unveröffentlichte Resultate.
- <sup>14)</sup> U. Niemer, K. Mennemann und R. Mattes, *Chem. Ber.* **111**, 2113 (1978).
- <sup>15)</sup> W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **7**, 315 (1968).
- <sup>16)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).

[104/78]