

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 9

S. 2833 – 3102

Derivate der Dithiocarbazinsäure als Liganden in Carbonylkomplexen von Mangan(I) und Rhenium(I).

Die Kristallstrukturen von Tricarbonylbis(*S*-methyldithiocarbazinato)mangan(I)-bromid und Bis- μ -(*N*-isopropyliden-*S*-methyldithiocarbazinato)-bis(tricarbonylmangan(I))

Harald Weber und *Rainer Mattes* *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Gievenbecker Weg 9 – 11, D-4400 Münster

Eingegangen am 14. Dezember 1979

Bei der Reaktion von Dithiocarbazinsäure-*S*-methylester (**2**) mit $M(\text{CO})_5\text{Br}$, $M = \text{Mn, Re}$, bilden sich in saurer oder neutraler Lösung ionische Carbonylkomplexe **3a, b**, **4a, b**. In alkalischem Medium entstehen Komplexe **5**, **6** des deprotonierten Liganden $[\text{NH}_2\text{NCS}_2\text{CH}_3]^-$, oder nach Reaktion des Liganden mit Aceton der Komplex **7** der daraus abgeleiteten Schiffschen Base. Die Strukturen der Titelverbindungen **3a** und **7** wurden röntgenographisch bestimmt. Das $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_2\text{NHCS}_2\text{CH}_3)]^+$ -Ion enthält gleichzeitig einen chelatartig über N und S sowie einen monodentat über N gebundenen neutralen Liganden. $[\text{Mn}(\text{CO})_3((\text{CH}_3)_2\text{CNNCS}_2\text{CH}_3)]_2$ (**7**) ist dimer und enthält einen Mn_2S_2 -Vierring.

Derivatives of Dithiocarbazic Acid as Ligands in Carbonyl Complexes of Manganese(I) and Rhenium(I).

The Structures of Tricarbonylbis(*S*-methyldithiocarbazato)manganese(I) Bromide and Bis- μ -(*N*-isopropylidene-*S*-methyldithiocarbazato)-bis(tricarbonylmanganese(I))

Ionic carbonyl complexes **3a, b**, **4a, b** are formed by the reaction of $M(\text{CO})_5\text{Br}$, $M = \text{Mn, Re}$, with *S*-methyl dithiocarbazate (**2**) in acid or neutral solutions. In alkaline solutions neutral complexes **5**, **6** with the deprotonated ligand $[\text{NH}_2\text{NCS}_2\text{CH}_3]^-$ or with its related Schiffbase anion $[(\text{CH}_3)_2\text{CNNCS}_2\text{CH}_3]^-$ (**7**) have been obtained. The structures of the two title compounds **3a** and **7** have been determined by single crystal X-ray methods. The $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_2\text{NHCS}_2\text{CH}_3)]^+$ ion contains one ligand coordinated as a chelate through N and S, in addition to a monodentate ligand, acting as N donor. The centrosymmetric dimer $[\text{Mn}(\text{CO})_3((\text{CH}_3)_2\text{CNNCS}_2\text{CH}_3)]_2$ (**7**) contains a four-membered Mn_2S_2 core.

Chem. Ber. **113**, 2833 – 2840 (1980)

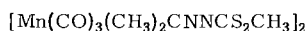
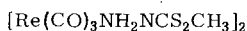
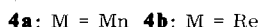
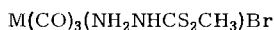
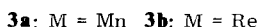
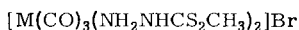
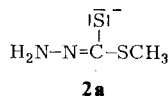
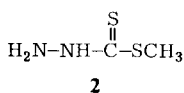
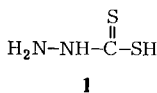
© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/0909 – 2833 \$ 02.50/0

Derivate der Dithiocarbaminsäure (**1**) sind in jüngster Zeit ausführlich untersucht worden¹⁾. Im Vordergrund des Interesses standen das konformative Verhalten dieser Verbindungen im festen Zustand^{2,3)} und in Lösung⁴⁾ sowie ihre interessanten Eigenschaften als Ligand. Neben schwingungsspektroskopischen Arbeiten liegen auch einige röntgendiffraktometrische Strukturuntersuchungen an Ni^{II}-Komplexen vor^{1,5,6)}. Im Rahmen unserer Untersuchungen zum komplexchemischen Verhalten von Thiocarbonylatoen haben wir auch Reaktionen des Dithiocarbaminsäure-methylesters (**2**) mit Metallcarbonylen bzw. -carbonylhalogeniden untersucht. Insbesondere sollte dabei die Konformation des Liganden und die Art der Koordination geklärt werden.

Infolge der hohen Acidität des Wasserstoffatoms am α -ständigen Stickstoffatom erwartet man je nach dem pH-Wert der Reaktionslösung Komplexe des neutralen Liganden **2** oder des deprotonierten Liganden **2a**. Entsprechende Beispiele sind schon in der Literatur beschrieben, wobei der Ligand in jedem Falle zweizählig über Stickstoff und Schwefel unter Bildung eines Fünfrings koordiniert^{7,8)}.

Ergebnisse und Diskussion



a) Reaktion in saurer ethanolischer Lösung

Mn(CO)₅Br und Re(CO)₅Br reagieren in salzsaurer ethanolischer Lösung mit **2** zu den ionischen Verbindungen **3a, b**. Dem Zentralatom stehen zusätzlich zu den 3 CO-Gruppen die 4 Donoratome der beiden Liganden **2** zur Verfügung; doch ist nicht anzunehmen, daß die Koordinationszahl 6 überschritten wird. Zur weiteren Charakterisierung der Koordinationsverhältnisse haben wir daher die Kristallstruktur des Dihydrats von **3a** aufgeklärt. Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot des komplexen Kations, Tab. 1 enthält einige weitere Angaben zur Struktur von **3a**.

Mangan ist oktaedrisch von 3 *cis*-stehenden CO-Gruppen, von einem der beiden Liganden chelatartig über Stickstoff und Schwefel sowie von dem anderen Liganden monodentat über Stickstoff koordiniert. Der zweizählige Ligand ist relativ stark gebunden, wie die kurzen Mn-S- und Mn-N-Abstände zeigen (vgl. Tab. 1), dagegen ist der Abstand Mn-N des einzähligen gebundenen Liganden deutlich größer. Beide Liganden sind nahezu planar, auch das Manganatom liegt ziemlich genau in der Ebene des Chelatliganden. Im Vergleich zum freien Liganden^{2,3)} scheint $d(\text{C}=\text{S})$ in beiden gebunde-

nen Liganden um ca. 2 pm kleiner und $d(\text{NN})$ um ca. 2 pm größer geworden. Inwieweit diese Veränderungen, die der Erwartung zunächst nicht entsprechen, signifikant sind, kann wegen der hohen Standardabweichungen nicht klar beurteilt werden.

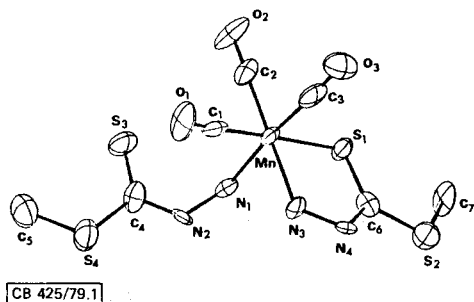


Abb. 1. Struktur des Kations von **3a**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

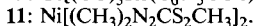
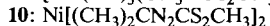
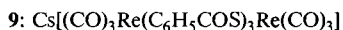
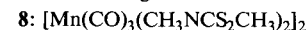
Tab. 1. Bindungsabstände im Liganden **2**, in den Komplexionen **3a** und **7** sowie in einigen weiteren vergleichbaren Verbindungen in pm (Formeln **8** – **11** s. unter der Tabelle)

Abstand	2 (<i>E,Z'</i>)	2 (<i>Z,E'</i>)	3a	7	10	11	8	9
C – N	132.4(6)	131.5(2)	132(3) ^{a)} 135(3)	128(2)	129(1)	128.1(1)	127.5(4)	
C – S	168.1(5)	167.9(4)	166(2) 164(2)	176(1)	175.2(7)	172(1)	176.2(3)	180(2)
C – S-CH ₃	174.5(4)	174.0(3)	173(2) 177(2)	174(2)	175.3(7)	175(1)	174.9(3)	
S – CH ₃	180.3(6)	180.9(4)	183(3) 184(3)	181(1)	179(1)	179(2)	178.5(4)	
N – N	139.6(6)	141.5(3)	145(3) 142(3)	144(2)	142.4(7)	147(2)		
Mn – N			208(2) 215(2)	209.9(8)				
Mn – S			234.7(7)	234.8(6) ^{b)} 241.1(6)			241.5(1) 243.8(1)	250.4(4) ^{c)} 254.5(5)
Lit.	3)	2)	diese Arbeit		5)	1)	13)	15)

a) Der erste Wert bezieht sich jeweils auf den *N,S*-koordinierten Liganden.

b) Der erste Wert bezieht sich jeweils auf den Abstand in der Ebene des Liganden.

c) Re – S-Bindungen.



Beide Liganden liegen in der bisher nicht beobachteten *Z,Z'*-Konformation vor^{2,3)}, d.h. die CH₃- und die NH₂-Gruppe sind in Richtung der C = S-Bindung orientiert. Damit sind von den vier möglichen Konformationen jetzt schon drei im festen Zustand nachgewiesen. Innerhalb der Elementarzelle sind die Kationen von **3a** so angeordnet, daß weite Kanäle entlang der *c*-Achse entstehen. In ihnen befinden sich die Br-Ionen mit nächsten Kontakten von 321 und 369 pm zu den beiden N-Atomen des Chelatliganden sowie zwei H₂O-Moleküle, statistisch über vier Lagen verteilt.

Die Verbindungen zeigen im IR ein typisches *fac*-Tricarbonylspektrum mit Banden bei 2040 und 1930 cm^{-1} (**3a**). Letztere ist zwar in Lösung (CDCl_3) verbreitert, ist aber nicht, wie beim $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{X}$ -Typ häufig beobachtet⁹⁾, aufgespalten. Auf eine weitere Zuordnung des Schwingungsspektrums wird verzichtet, da sie wegen der zwei unterschiedlich gebundenen Liganden, insbesondere im Bereich von 1500–900 cm^{-1} (vgl. Abb. 2), sehr problematisch ist. In diesem Bereich ist schon das Spektrum des freien Liganden stark konformationsabhängig³⁾. Versuche, thermisch von **3a** ein weiteres CO-Molekül abzuspalten und eine bidentate Koordination beider Liganden zu erreichen, führten zur Zersetzung.

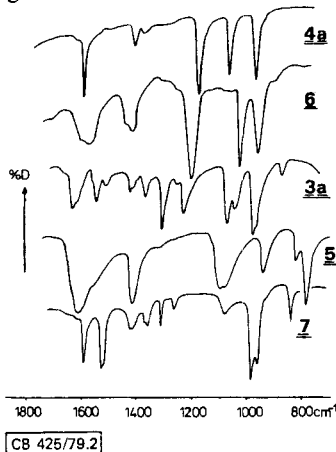


Abb. 2. IR-Spektren der Verbindungen **3a**, **4a**, **5**, **6** und **7** im Bereich 800–1600 cm^{-1}

b) Reaktionen in aprotischen Lösungen

Bei der Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit **2** in CH_2Cl_2 (Mn) oder 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (Re) entstehen unter Abspaltung von 2 CO die Verbindungen **4a, b** mit einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:1. Der strukturelle Aufbau dieser Verbindungen konnte bislang nicht röntgendiffraktometrisch abgesichert werden. Das Fehlen von Banden im Bereich 150–280 cm^{-1} im IR- und Ramanspektrum, d. h. im Mn–Br-Valenzschwingungsbereich, deutet auf eine ionische Struktur hin. Auch die gute Löslichkeit in Ethanol. Fragmente im Massenspektrum mit größeren als die der Formel **4** entsprechenden Massen weisen auf eine di- oder polynucleare Struktur hin, bei der **2** dann vermutlich als dreizähliger Ligand $\widetilde{\text{N}}\widetilde{\text{S}}\widetilde{\text{S}}$ fungiert. Für $\text{M} = \text{Mn}$ beobachteten wir ν_{CO} in CDCl_3 -Lösung bei 2035, 1938 und 1915 cm^{-1} . Für den Liganden **2** charakteristische Banden sind neben den N–H-Valenzschwingungen bei 3210 (m), 3120 (s) und 3060 (m) cm^{-1} – sie werden durch die Koordination über Stickstoff im Vergleich zum freien Liganden abgesenkt^{10,11)} – δ_{NH_2} bei 1600 cm^{-1} und drei weitere starke Banden bei 1228, 1070 und 978 cm^{-1} , die den rocking-Schwingungen der NH_2 - und CH_3 -Gruppe, der ν_{NN} - und ν_{CS} -Schwingung zugeordnet werden können (s. Abb. 2).

c) Reaktion in alkalischer Lösung. Komplexe des deprotonierten Liganden **2a**

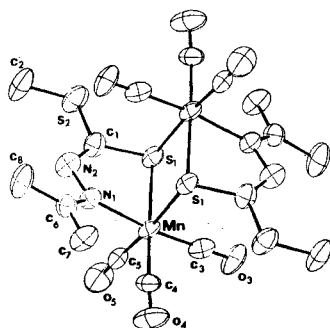
Eine direkte Synthese von Komplexen mit dem anionischen Liganden **2a** in alkalischem Medium gelang mit einer Ausnahme nicht, da **2a** unter diesen Bedingungen ver-

seift wurde. Lediglich mit Tetramethylammoniumhydroxid als in CH_2Cl_2 lösliche Base konnte in geringer Ausbeute der neutrale Komplex $Mn(CO)_5(NH_2NCS_2CH_3)$ (**5**) erhalten werden. Der Ligand ist sehr wahrscheinlich einzähnig über Schwefel koordiniert. Gestützt wird dieser Strukturvorschlag durch die unverändert hohen Wellenzahlen der NH_2 -Valenzschwingungen bei 3300 und 3190 cm^{-1} ^{10,11)} sowie einer intensiven Bande bei 1410 cm^{-1} , die wir $\nu(C=N)$ zuordnen (s. Abb. 2).

Eine zweite Möglichkeit, Verbindungen des deprotonierten Liganden zu erhalten, war die Umsetzung der Komplexe des neutralen Liganden mit KOH in Ethanol. Nach Umkristallisieren aus Aceton erhielten wir ausgehend von **4b** die farblose, luftempfindliche dimere Verbindung $[Re(CO)_3NH_2NCS_2CH_3]_2$ (**6**) und ausgehend von **4a** durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (Bildung einer Schiffsbasis) den dimeren *N*-Isopropyliden-*S*-methylthiocarbazonato-Komplex $[Mn(CO)_3(CH_3)_2CNNCS_2CH_3]_2$ (**7**). Reaktionen von Hydrazinderivaten mit Ketonen oder Aldehyden zu Schiffbasen-Analogen sind in der Literatur, gerade auch ausgehend von **2**, vielfach beschrieben¹²⁾.

Die Carbonylbanden (in Lösung) sind in den neutralen Komplexen **6** und **7** im Vergleich zu den vergleichbaren kationischen Komplexen **3** und **4** um ca. -20 cm^{-1} nach 2020 und 1910 cm^{-1} (in **6**) bzw. 2010 und 1925 cm^{-1} (in **7**), verschoben. Die Anzahl der Banden weist in beiden Fällen auf eine *trans*-verbrückte (zentrosymmetrische) Struktur hin¹³⁾. Sie wurde für **7** auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (s. u.). Die der $\nu C=N$ -Schwingung entsprechenden Banden werden in **6** bei 1580 , in **7** bei 1585 und 1525 cm^{-1} mit hoher Intensität beobachtet. νCN liegt in **6** bei höheren Wellenzahlen als in $Ni(NH_2NCSSCH_3)_2$ ¹⁴⁾, was auf eine sehr weitgehende Lokalisierung der π -Elektronen in der C-N-Bindung infolge des elektronenreicheren Zentralatoms hinweist.

Abb. 3 enthält einen ORTEP-Plot der Struktur von **7**, Tab. 2 die wichtigsten Abstände und Winkel. In **7** ist jedes Manganatom von 3 CO-Gruppen und dem bidentat *N,S*-koordinierten deprotonierten Liganden $[(CH_3)_2CNNCS_2CH_3]^-$ umgeben. Die Besetzung der 6. Koordinationsstelle durch ein schon von einem anderen Manganatom koordinativ in Anspruch genommenes S-Atom führt zu einem di- μ -sulfido-verbrückten dimeren Komplex. Die beiden Chelatringe stehen in *trans*-Stellung zueinander, wie auf Grund des IR-Spektrums schon vermutet wurde. Das Molekül besitzt kristallographische Zentrosymmetrie.



CB 425/79.3

Abb. 3. Struktur der zentrosymmetrischen Verbindung **7**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

Tab. 2. Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in **7** (Standardabweichungen in Klammern)

Mn – Mn	356.3(4)	N1 – N2	144(2)	S1 – Mn – S1'	83.1(2)	C6 – N1 – N2	117.2(9)
Mn – S1	234.8(6)	N2 – C1	128(2)	Mn – S1 – Mn'	96.9(2)	N1 – N2 – C1	113(1)
Mn – S1'	241.1(6)	C1 – S1	176(1)	Mn – S1 – C1	95.1(6)	N2 – C1 – S1	125(1)
Mn – C3	181(1)	C1 – S2	174(2)	Mn' – S1 – C1	104.8(6)	N2 – C1 – S2	120(1)
Mn – C4	181(2)	N1 – C6	129(2)	C3 – Mn – C4	88.0(8)	S1 – C1 – S2	114(1)
Mn – C5	180(2)	C6 – C7	152(3)	C3 – Mn – C5	89.6(8)	C1 – S2 – C2	103(1)
		C6 – C8	151(2)	C4 – Mn – C5	89.6(8)		

Die beiden Mn – S-Abstände sind mit 234.8 (6) bzw. 241.1 (6) pm signifikant voneinander verschieden. Eine mögliche Erklärung ist, daß die kürzere Mn – S-Bindung, die innerhalb des Chelatfünfrings liegt, zusätzlich zur σ -Bindung π -Charakter besitzt. Die längere Mn – S-Bindung steht nahezu senkrecht zum Chelatring. Ähnliche Verhältnisse liegen auch in den dimeren μ -Sulfido-Komplexen Bis- μ -[(methylimino)(methylthio)methanthiolato]-bis(tricarbonylmangan), $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{N}=\text{CS}_2\text{CH}_3)_2]_2$ (**8**)¹⁰ und $\text{Cs}[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COS})_3\text{Re}(\text{CO})_3]^{15}$ (**9**) vor. In **8** ist allerdings wegen der Spannung (ein Chelatvierring wird ausgebildet) im Ring der Mn – S-Abstand um ca. 7 pm größer. Eine Zusammenstellung von Bindungsabständen in weiteren vergleichbaren Verbindungen gibt Tab. 1.

Die Längen der Metall – Ligand- und der N – N-Bindungen im Chelatring stimmen in den Verbindungen **3a** und **7** praktisch überein, die übrigen Abstände im Chelatring unterscheiden sich aber beträchtlich, da nur in **7** der Ligand deprotoniert ist; $d(\text{CN})$ entspricht hier mit 128 (2) pm einer C = N-Doppelbindung; $d(\text{CS})$ ist mit 177 (1) pm um ca. 10 pm länger als in **3a** und entspricht etwa einer C – S-Einfachbindung. Die Doppelbindung ist weitgehend lokalisiert, was – entsprechend der Formulierung **2a** – die verbrückende Funktion der Schwefelatome ermöglicht. Völlig analoge Abstandsverhältnisse in Bezug auf $d(\text{CS})$ und $d(\text{CN})$ liegen auch in Bis(*N*-isopropyliden-*S*-methylthiocarbazonato)nickel(II), $\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{CNNCS}_2\text{CH}_3]_2^6$ (**10**) und (*N,N*-Dimethyl-*S*-methylthiocarbazonato)nickel(II) $\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{NNCS}_2\text{CH}_3]_2^1$ (**11**) vor (vgl. Tab. 1). Auch hier ist der Ligand deprotoniert.

Die *S*-Estergruppierung des zu **2a** verwandten Liganden von **7** liegt in der ungewöhnlichen *Z*-Konformation vor³. Dies ist sterisch bedingt, da der Methylrest im dimeren Molekül einem CO-Liganden im $\text{Mn}(\text{CO})_3$ ausweichen muß.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Dithiocarbazinsäure-methylester (**2**) wurde nach Literaturangaben dargestellt^{16,17}. Die Anwesenheit des Liganden in den Komplexen läßt sich leicht im ¹H-NMR-Spektrum durch ein Signal bei $\delta = 2.65 \pm 0.05$ nachweisen.

Tricarbonylbis(S-methylthiocarbazonato)mangan(I)-bromid (3a): Zur Lösung von 270 mg **2** in 30 ml absol. Ethanol und 0.5 ml 5 N HCl wird langsam unter Rühren die Lösung von 200 mg $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ in 30 ml Ethanol getropft. Man erwärmt auf 85 °C, zieht nach 2 h das Lösungsmittel

ab und nimmt das ölige Produkt in 4 ml Ethanol auf. Aus dieser Lösung kristallisieren orangefarbene Kristalle bei -20°C . Ausb. 100 mg (30%).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BrMnN}_4\text{O}_3\text{S}_4$ (463.2) Ber. C 18.1 N 12.1 S 27.7 Gef. C 20.4 N 11.4 S 26.6

Geht man von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ aus, so erhält man den analogen Komplex *Tricarbonylbis(S-methyldithiocarbazinato)rhenium(I)-bromid* (**3b**). Farblose Kristalle, Ausb. 80 mg (24%).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BrN}_4\text{O}_3\text{ReS}_4$ (594.7) Ber. C 14.1 N 9.4 Re 31.3 S 21.6
Gef. C 15.3 N 8.8 Re 32.4 S 20.9

Tricarbonyl(S-methyldithiocarbazinato)mangan(I)-bromid (**4a**): 200 mg $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und 90 mg **2** werden in CH_2Cl_2 auf 40°C erwärmt. Nach 1 h fällt ein gelbes mikrokristallines Pulver an. Ausb. 150 mg (33%).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{BrMnN}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (341.0) Ber. C 17.6 H 1.76 Mn 16.1 N 8.2 S 18.8
Gef. C 17.6 H 1.80 Mn 16.0 N 8.2 S 18.6

Die analoge Rheniumverbindung, *Tricarbonyl(S-methyldithiocarbazinato)rhenium(I)-bromid* (**4b**), fällt nach Reaktion in $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ beim Abziehen des Lösungsmittels als farbloses Pulver aus. Ausb. 130 mg (20%).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{BrN}_2\text{O}_3\text{ReS}_2$ (472.3) Ber. C 12.7 H 1.3 N 5.9 S 13.6
Gef. C 12.4 H 1.4 N 5.8 S 13.2

Pentacarbonyl(S-methyldithiocarbazinato)mangan(I) (**5**): Man löst 90 mg **2** und 0.3 ml $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH}$ in 30 ml CH_2Cl_2 und gibt dazu 200 mg $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 . Vom ausgefallenen $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ wird nach 5–10 min abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren gelbe, miteinander verwachsene Plättchen. Ausb. 30 mg (13%).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{MnN}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (316.1) Ber. C 26.6 H 1.58 Mn 17.4 N 8.86 S 20.3
Gef. C 26.0 H 1.48 Mn 17.3 N 8.76 S 20.3

Bis- μ -(S-methyldithiocarbazinato)-bis(tricarbonylrhenium(I)) (**6**): Die Lösung von 500 mg **4b** in 10 ml Ethanol wird mit der Lösung von 60 mg KOH in möglichst wenig Ethanol versetzt. Es fällt sofort KBr aus. Zu seiner vollständigen Entfernung wird etwa 3 h bei -20°C gerührt, dann abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Aceton aufgenommen. Hieraus erhält man farblose, luftempfindliche Kristalle. Ausb. 35 mg (7%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6\text{Re}_2\text{S}_4$ (782.4) Ber. C 15.3 H 1.53 N 7.1 S 16.3
Gef. C 15.5 H 1.60 N 6.8 S 15.8

Bis- μ -(N-isopropyliden-S-methyldithiocarbazinato)-bis(tricarbonylmangan(I)) (**7**): 200 mg **4a**, gelöst in 2–3 ml Ethanol, werden mit der Lösung von 30 mg KOH in 20 ml Ethanol versetzt. Nach 20 min Rühren unter Eiskühlung wird das ausgefallene KBr abfiltriert, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Aceton gelöst. Hieraus fallen orangefarbene Kristalle an. Ausb. 50 mg (32%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4$ (600.5) Ber. C 32.0 H 3.02 Mn 18.3 N 9.33 S 21.4
Gef. C 31.6 H 2.96 Mn 18.3 N 10.6 S 22.3

Strukturuntersuchungen

Kristalldaten: **3a** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit $a = 2193.3$ (5), $b = 2698.0$ (1), $c = 713.4$ (4) pm, Molvolumen: 317.9 cm^3 , $Z = 8$ und $d_4^{20} = 1.57\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. **7** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ und $a = 1096.0$ (3), $b = 1037.3$ (2), $c = 1107.6$ (3) pm, $\alpha = 130.65$ (8) $^{\circ}$, $\beta = 129.50$ (7) $^{\circ}$, $\gamma = 85.20$ (7) $^{\circ}$; Molvolumen: 366.3 cm^3 und $d_4^{20} = 1.66\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Datensammlung, Lösung der Strukturen: Die Intensitäten von 3462 (**3a**) bzw. 1335 (**7**) Reflexen wurden mittels eines Syntex-P2₁-Diffraktometers gemessen (Mo-K_α, ω-scan, 2θ_{max} = 46°). Für die Messung der Daten von **3a** stand nur ein sehr kleiner, nadelförmiger Einkristall zur Verfügung (Kristallgrößen **3a**: 0.3 × 0.1 × 0.07 mm; **7**: 0.3 × 0.2 × 0.2 mm). Die Lagen der Schweratome konnten Patterson-Synthesen entnommen werden. Lokalisierung der leichten Atome und anisotrope Verfeinerung aller Atome erfolgte nach den üblichen Methoden. Unter Einbeziehung von 1836 (**3a**) bzw. 1014 Reflexen (**7**) mit $F_o \geq 3.92 \cdot \sigma(F_o)$ betrug der abschließende *R*-Wert 0.106 (*R'* = 0.123) für **3a** bzw. 0.058 (*R'* = 0.066) für **7**. Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden. Auf den Abdruck der Parameterlisten wird verzichtet. Sie können beim Autor (R. M.) angefordert werden.

Literatur

- 1) L. Gastaldi, A. Lapicciarella und M. Camalli, *J. Mol. Struct.* **55**, 235 (1979). Diese Arbeit enthält eine ausführliche Literaturzusammenstellung.
- 2) A. Manotti Lanfredini, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, A. Monaci und F. Tarli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 417.
- 3) R. Mattes und H. Weber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 423.
- 4) D. Gattegno und A. M. Giuliani, *Tetrahedron* **30**, 701 (1974).
- 5) T. Glowiak und T. Ciszewska, *Inorg. Chim. Acta* **27**, 27 (1978).
- 6) T. Glowiak und T. Ciszewska, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 5142 (1978).
- 7) C. Battistoni, G. Matogno, A. Monaci und F. Tarli, *Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 3815 (1971).
- 8) M. Akbar Ali, S. E. Livingstone und D. J. Philips, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 119 (1971).
- 9) L. F. Wuyts und G. P. van der Kelen, *Inorg. Chim. Acta* **23**, 19 (1977).
- 10) L. Sacconi und A. Sabatini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1389 (1963).
- 11) J. G. M. van der Linden, W. Blommerde, A. H. Dix und F. W. Pijpers, *Inorg. Chim. Acta* **24**, 261 (1977).
- 12) L. El-Sayed, A. El-Toukhy und M. F. Iskander, *Transition Met. Chem.* **4**, 300 (1979); vgl. auch dort zitierte Literatur.
- 13) S. R. Finimore, R. Goddard, S. D. Killops, S. A. R. Knox und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1247.
- 14) D. Fak-Michalska und B. B. Kedzia, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **24**, 393 (1976) [*Chem. Abstr.* **85**, 114168 w (1976)].
- 15) R. Mattes und H. Weber, *J. Organomet. Chem.* **178**, 191 (1979).
- 16) G. Bähr und G. Schleitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **280**, 161 (1955).
- 17) M. Das und S. E. Livingstone, *Inorg. Chim. Acta* **19**, 5 (1976).

[425/79]