

Komplexchemie perhalogenerter Cyclopentadiene und Alkine, IV¹⁾

Darstellung, Reaktionen und Strukturen von Alkylthio- und Phenylthio-substituierten (Cyclopentadienyl)mangan- und -rhodiumkomplexen

Karlheinz Sünkel* und Doris Steiner

Institut für anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 24. Oktober 1988

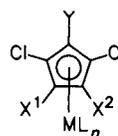
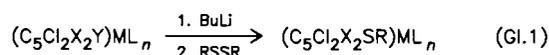
Keywords: (Cyclopentadienyl)manganese complexes / (Cyclopentadienyl)rhodium complexes /
Perhalogenocyclopentadienyl complexes

Die Darstellung und die Kristallstrukturen von $(C_5Cl_4SPh)Rh(1,5-COD)$ (**2b**), $[C_5Cl_3(SR)_2Mn(CO)_3]$ [$R = Ph$ (**4a**), Me (**4b**)] und $[C_5Cl_2(SPh)_3]Mn(CO)_3$ (**5a**) sowie die Darstellung von $[C_5Cl_{5-x}(SBu)_x]Mn(CO)_3$ [$x = 1$ (**3b**), 2 (**4c**), 3 (**5b**)], ferner Reaktionen von $[C_5Cl_2(SR)_3]Mn(CO)_3$ und $[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$ mit $PdCl_2(PhCN)_2$ werden beschrieben. In **2b** ist der Cyclopentadienylring nicht planar, und in **5a** stehen die drei Phenylringe nahezu parallel.

Chemistry of Complexes of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, IV¹⁾. – Preparation, Reactions, and Structures of Alkylthio- and Phenylthio-Substituted (Cyclopentadienyl)manganese and -rhodium Complexes

The syntheses and crystal structures of $(C_5Cl_4SPh)Rh(1,5-COD)$ (**2b**), $[C_5Cl_3(SR)_2Mn(CO)_3]$ [$R = Ph$ (**4a**), Me (**4b**)] and $[C_5Cl_2(SPh)_3]Mn(CO)_3$ (**5a**) as well as the syntheses of $[C_5Cl_{5-x}(SBu)_x]Mn(CO)_3$ [$x = 1$ (**3b**), 2 (**4c**), 3 (**5b**)] and the reactions of $[C_5Cl_2(SR)_3]Mn(CO)_3$ and $[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$ with $PdCl_2(PhCN)_2$ are described. The cyclopentadienyl ring in **2b** is not planar, and the three phenyl rings of **5a** are parallel to each other.

Bei Strukturbestimmungen von Cyclopentadienylkomplexen wird vielfach zur Verkürzung der Rechenzeit der Cyclopentadienylring als planares regelmäßiges Fünfeck starr eingegeben²⁾. Während ungleichmäßige C–C-Bindungs-längen zwischen 138 und 144 pm oft beobachtet werden, sind deutliche Abweichungen von der Planarität selten³⁾. Ein solches Beispiel ist in $(C_5Cl_3)Rh(1,5-COD)$ (COD = 1,5-Cyclo-octadien) (**1a**) zu finden. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktivität von perhalogenierten Cyclopentadienylverbindungen interessierte uns der Einfluß der Einführung von Schwefelsubstituenten in den Fünfring auf dessen Geometrie. Außerdem versuchten wir, weitere Beispiele für Alkylthio-substituierte Cymantrenderivate zu finden und das Komplexbildungsverhalten von Tris- und Pentakismercapto-substituierten (Cyclopentadienyl)mangan-komplexen gegenüber $PdCl_2$ zu untersuchen.



	ML_n	X^1	X^2	Y		ML_n	X^1	X^2	Y
1b	Rh(COD)	Cl	Cl	Cl	4a	Mn(CO) ₃	SPh	Cl	SPh
1b	Mn(CO) ₃	Cl	Cl	Br	4b	Mn(CO) ₃	SMe	Cl	SMe
2a	Rh(COD)	Cl	Cl	SMe	4c	Mn(CO) ₃	SBu	Cl	SBu
2b	Rh(COD)	Cl	Cl	SPh	5a	Mn(CO) ₃	SPh	SPh	SPh
3a	Mn(CO) ₃	Cl	Cl	SPh	5b	Mn(CO) ₃	SBu	SBu	SBu
3b	Mn(CO) ₃	Cl	Cl	SBu	5c	Mn(CO) ₃	SMe	SMe	SMe

Ergebnisse und Diskussion

Wie wir bereits früher zeigten, läßt sich in $(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3$ (**1b**) durch *n*-Butyllithium das Brom gegen Lithium austauschen⁴⁾, das dann seinerseits durch Elektrophile substituiert werden kann. Dies gelingt durch Umsetzung mit Dimethyldisulfid, wobei sich nacheinander alle fünf Halogensubstituenten durch Methylthiogruppen ersetzen lassen⁵⁾. Wir versuchten nun, dieses Syntheseprinzip einerseits auch auf den eingangs erwähnten Rhodiumkomplex **1a**, andererseits auch auf andere Disulfide auszuweiten. In der Tat läßt sich auch an **1a** ein Chlor durch Lithium ersetzen und dann mit Disulfiden zu den Methylthio- und Phenylthio-substituierten Derivaten **2a, b** umsetzen.

Im Unterschied zu der entsprechenden Reaktion am Mangankomplex **1b** fallen die Produkte **2** nur in geringen Ausbeuten an und zersetzen sich in Lösung, vor allem am Licht, innerhalb weniger Tage vollständig.

Ausgehend von dem von uns bereits früher beschriebenen⁴⁾ $(C_5Cl_4SPh)Mn(CO)_3$ (**3a**) war es möglich, durch Umsetzung mit Butyllithium und Diphenyldisulfid sowohl $[C_5Cl_3(SPh)_2]Mn(CO)_3$ (**4a**) als auch $[C_5Cl_2(SPh)_3]Mn(CO)_3$ (**5a**) zu erhalten. Es gelang jedoch nicht, noch mehr Phenylthio-Substituenten einzuführen. In ähnlicher Weise lassen sich aus **1b** auch die *n*-Butyl-Derivate $[C_5Cl_{5-x}(SBu)_x]Mn(CO)_3$ ($x = 1$: **3b**; $x = 2$: **4c**, $x = 3$: **5b**), als allerdings mit *n*-Bu₂S₂ verunreinigte Öle erhalten, die lediglich anhand ihrer IR-

und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert werden konnten. Der Versuch, weitere Butylthiogruppen einzuführen, führte zu einem Mehrkomponentengemisch unbekannter Zusammensetzung.

Von **2b**, **4a**, **5a** und dem zu **4a** analogen Bismethylthio-derivat **4b**⁵⁾ konnten Kristalle erhalten und ihre Strukturen bestimmt werden. In Tab. 1 sind die Daten zur Röntgenstrukturanalyse zusammengestellt.

Eines der beiden unabhängigen Moleküle von **2b** ist in Abb. 1 dargestellt (das andere Molekül unterscheidet sich geringfügig in der Orientierung des Cyclooctadienrings und des Phenylrings bezüglich der Cyclopentadienylebene). Wie bei der Ausgangsverbindung **1a**^{3a)} ist auch in **2b** ein C-Atom

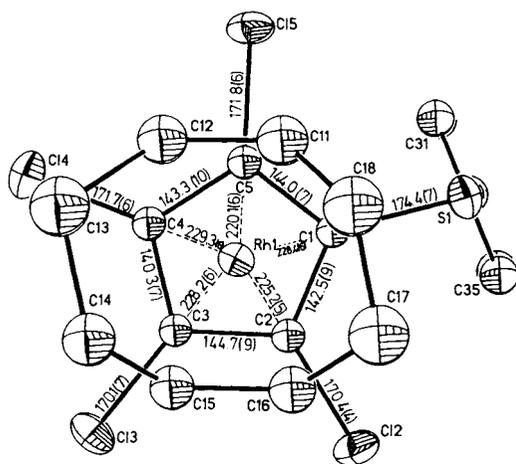


Abb. 1. Kristallstruktur von **2b**, Molekül I, thermische Ellipsoide bei 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome weggelassen. Abstände (in pm) von Rh1: C11 211.1(9); C12 210.7(6); C15 210.8(8); C16 211.1(8)

des Fünfrings deutlich näher am Rhodium-Atom [220.1(6) bzw. 219.7(6) pm] als die anderen vier C-Atome [in beiden unabhängigen Molekülen durchschnittlich 227.8(6) pm]: Es ist dem Atom, das den Schwefelsubstituenten trägt, benachbart. Die Substituenten am planaren Teil des Fünfrings sind alle deutlich aus der Ebene vom Rhodium-Atom weg verschoben. Im Unterschied zur Struktur von **1a**^{3a)} ist die C–Cl-Bindung des nicht coplanaren C-Atoms nicht deutlich länger als die anderen C–Cl-Bindungen.

In **4a** (Abb. 2) sind die Abweichungen von der Planarität⁶⁾ im Fünfring bis maximal 3 pm nach beiden Seiten gering. In **5a** (Abb. 3) sind die drei schwefeltragenden C-Atome etwas weiter vom Mangan entfernt, so daß eine geringfügige Faltung des Fünfrings entlang der Achse C13–C15 zu beobachten ist.

Die Phenylringe stehen sowohl in **2b**, **4a** als auch in **5a** senkrecht auf der Ebene des Cyclopentadienylrings⁶⁾. Sie

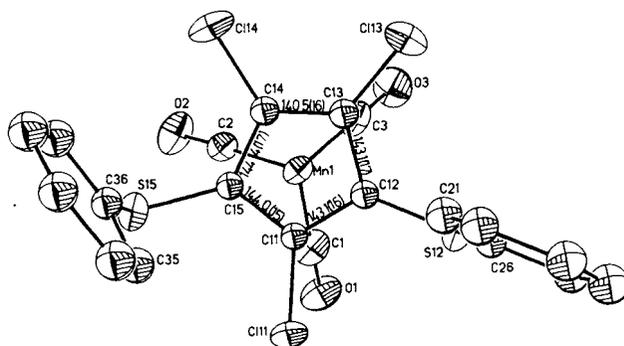


Abb. 2. Kristallstruktur von **4a**, thermische Ellipsoide bei 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome weggelassen. Abstände (in pm) von Mn1: C11 213.9(12); C12 214.0(12); C13 216.3(12); C14 214.1(13); C15 214.1(11)

Tab. 1. Kristallographische Angaben zu den Strukturuntersuchungen¹⁰⁾

	2b	4a	4b	5a
Molekülformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{RhS}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{MnO}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{MnO}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{MnO}_3\text{S}_3$
Molmasse	522.11	523.72	399.57	597.43
Kristallgröße (mm)	.55x.38x.20	.4x.45x.15	.35x.30x.10	.35x.32x.10
Raumgruppe	$\bar{P}1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$C2/c$
a (pm)	847.5(3)	772.1(8)	1246.3(8)	2299.1(6)
b	1555.4(5)	792.9(9)	954.8(3)	775.0(3)
c	1742.1(5)	3658.8(21)	1391.9(8)	2941.9(3)
α (°)	112.89(2)			
β	102.81(2)	95.28(7)	113.63(4)	95.13(3)
γ	98.47(2)			
V (pm ³)	1.992(1)	2.245(3)	1.517(1)	5.221(3)
Z	4	4	4	8
μ (Mo–K α)	14.87	11.30	16.31	9.49
Absorptionskorr.	E1	–	E1	E1
min. Transm.	.145		.229	.072
max. Transm.	.194		.275	.088
gemessene Reflexe	6765	3836	2588	3658
2 θ -Bereich	4–50°	4–50°	4–40°	4–35°
Indexbereich	+h, \pm k, \pm l	+h, +k, \pm l	\pm h, +k, \pm l	+h, \pm k, \pm l
davon unabhängig	6167	3283	1336	1625
davon beobachtet	5538	1344	1058	1111
Anzahl verf. Parameter	261	177	107	201
Lösungsmethode	Patterson	direkt	direkt	direkt
anisotrope Atome	Rh, S, Cl	Mn, S, Cl, (CO)	Mn, S, Cl	Mn, S, Cl, (CO)
H-Atome berechnet	ja	ja	ja	ja
R	.0462	.0773	.0432	.0762
R _w	.0519	.0752	.0451	.0765
Restelektronendichte	1.32	0.47	0.45	0.38

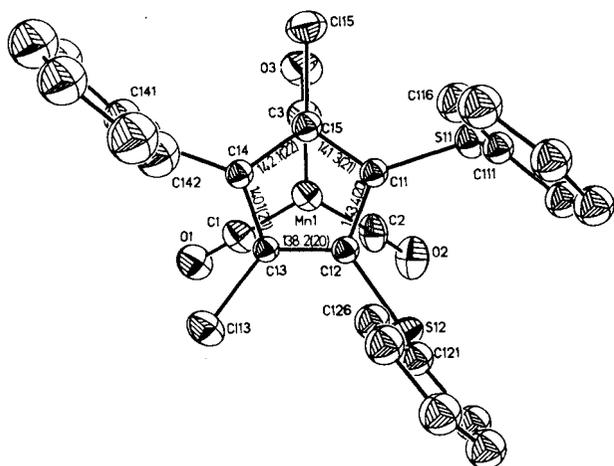


Abb. 3. Kristallstruktur von **5a**, thermische Ellipsoide bei 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome weggelassen. Abstände (in pm) von Mn1: C11 214.5(14); C12 213.8(14); C13 212.7(14); C14 214.4(15); C15 210.4(14)

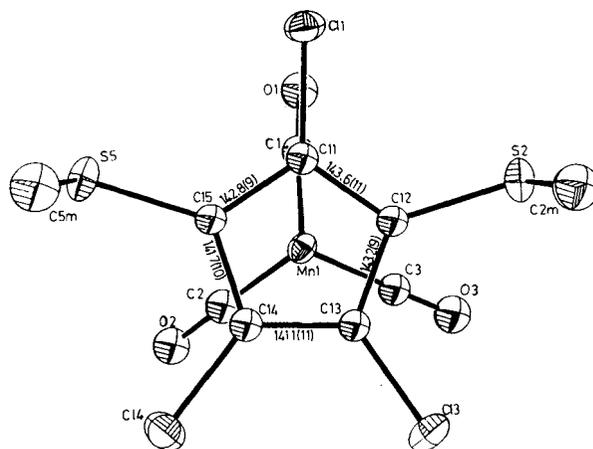


Abb. 5. Kristallstruktur von **4b**, thermische Ellipsoide bei 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome weggelassen. Abstände (in pm) der Ringatome von Mn1: C11 215.1(8); C12 214.7(8); C13 213.8(9); C14 214.4(9); C15 216.1(8)

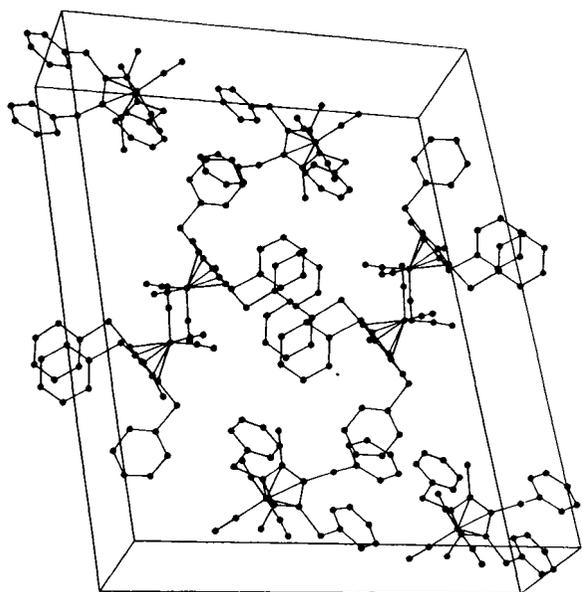


Abb. 4. Projektion der Einheitszelle von **5a**

sind bei **5a** im Unterschied zu **4a** allerdings parallel zueinander ausgerichtet. Wie man aus der Projektion der ganzen Einheitszelle entnehmen kann (Abb. 4), stehen wegen deren Zentrosymmetrie eine Vielzahl von Ringen zueinander parallel.

In der Bis(methylthio)-Verbindung **4b** orientieren sich die Methylgruppen ebenfalls so, daß die Ebenen C(Ring)–S–C(Methyl) nahezu senkrecht zur Ebene des Fünfrings stehen (Abb. 5).

In Tab. 2 sind alle relevanten Strukturmerkmale von **2b**, **4a**, **4b** und **5a** zusammengestellt und in Vergleich mit der von uns schon früher beschriebenen⁵⁾ Pentakis(methylthio)-Verbindung $[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$ (**6**) gesetzt. Im Rahmen der Standardabweichungen sind die gemittelten Bindungslängen am Cyclopentadienylliganden in allen fünf Verbindungen gleich. Betrachtet man die individuellen C–C-Abstände

der planaren Fünfringe in **4a**, **4b** und **5a**, so ist zwar eine gewisse Streubreite von 138 (C12–C13 in **5a**) bis 144.4 pm (C14–C15 in **4a**) zu beobachten, systematische Zusammenhänge zwischen Substituentenmuster und Bindungslängen lassen sich aber nicht erkennen. Aus der relativen Orientierung der Mn–CO-Vektoren bezüglich des Fünfrings erkennt man, daß jeweils zwei Vektoren in etwa coplanar mit C–Cl-Vektoren am Ring sind. Die Projektion des dritten Vektors „halbirt“ eine C–C-Bindung. Wie schon bei substituierten $CpM(CO)_2$ -Derivaten beschrieben (M = Co^{3c}, Rh^{3c}), ist auch in **4a** und **5a** die so „halbirierte“ Bindung die relativ längste der fünf C–C-Bindungen, nicht jedoch in **4b**. Für die Verbindungen $(C_5R_5)Co(COD)$ ließen sich zwei grundsätzliche Strukturtypen unterscheiden, je nachdem ob ein Vektor C–R des Fünfrings senkrecht oder parallel zu den Doppelbindungen des COD-Liganden steht⁷⁾. Unsere Rhodiumverbindung **2b** ist bezüglich des Phenylthio-Substituenten vom letzten Typ („Typ IIa“). Komplexe vom Typ IIa sollen besonders aktive Katalysatoren für die Pyridinsynthese sein⁷⁾. Ob sich die Befunde von Cobalt-Komplexen auf unsere doch sehr modifizierten Rhodiumsysteme übertragen lassen, muß noch geklärt werden.

Tab. 2. Ausgewählte Strukturmerkmale von **2b**, **4a**, **4b**, **5a** und **6**

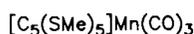
	D(M–C _{cp})	D(C–C _{cp})	D(C _{cp} –Cl)	D(C _{cp} –S)	D(S–C _R)
2b (I)	226.2(6)	143.0(10)	171.0(7)	174.4(7)	180.7(7)
2b (II)	226.1(7)	142.7(10)	170.8(7)	175.9(4)	180.2(6)
4a	214.2(13)	143.0(17)	171.0(13)	176.1(11)	176.7(12)
4b	214.8(9)	143.1(11)	171.3(8)	174.8(8)	179.1(12)
5a	213.2(15)	141.0(22)	172.6(16)	176.4(16)	178.3(18)
6 ⁴⁾	214.7(9)	142.7(12)		176.5(9)	177.4(12)

	R(E _{cp} –C _{cp})	R(E _{cp} –Cl)	R(E _{cp} –S)	R(E _{cp} –C _R)	R(E _{cp} –M)
2b (I)	0.0/8.1	-17.2/4.8	-10.5	-189.3	192.3
2b (II)	-0.1/8.8	-20.2/2.6	-21.9	-199.4	192.7
4a	-1.4/1.6	-18.3/-14.3	-8.2/2.5	-175.2	176.6
4b	-1.4/1.3	-17.0/-12.6	-5.7/4.2	-181.0/-168.9	177.0
5a	-0.3/0.2	-16.7/-12.1	-9.3/-1.7	-185.8/-177.5	176.2
6 ⁴⁾	-0.4/0.3		-19.8/18.1	-179.3/122.6	178.3

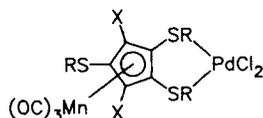
D(C_{cp}–X): mittlerer Abstand der Atome X von einem Cyclopentadienyl-C-Atom. – D(S–C_R): mittlerer Abstand der Schwefelatome von ihren Substituenten. – R(E_{cp}–X): Abstandsbereich der Atome X von der Cyclopentadienylringebene⁶⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Komplexe mit Halogen- und Alkylthio/Arylthio-substituierten Cyclopentadienylliganden hinsichtlich ihrer gemittelten Bindungsparameter sehr ähnlich sind. Rhodium-Komplexe dieses Typs scheinen als grundlegende Eigenart die deutliche Verschiebung eines C-Atoms aus der Ringebene zu haben, während bei den Manganderivaten nur bei **5a** durch die Faltung eine systematische Abweichung von der Planarität auftritt. Phenylthio-Substituenten zeigen eine nahezu orthogonale Einstellung der Phenylringe zur Ebene des Fünfrings. Künftige Untersuchungen werden deshalb auch Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen zum Gegenstand haben.

Da Thioether eher zu den „schwachen Liganden“ gehören, versuchten wir, das Komplexbildungsverhalten unserer Systeme zunächst an den zur Chelatbildung befähigten Komplexen **5** und **6** zu untersuchen. In der Tat reagieren **5a**, **5b**, **5c** und **6** mit $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ zu den Chelatkomplexen **7a–d**, die in sauberer analysenreiner Form anfallen und in einem Fall durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten⁸⁾.



6



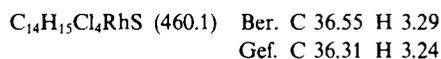
7	X	R
a	Cl	Me
b	Cl	Ph
c	Cl	Bu
d	SMe	Me

Herrn Prof. Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und die Unterstützung mit Institutsmitteln.

Experimenteller Teil

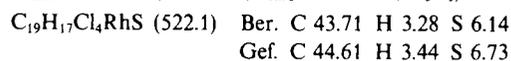
Alle Reaktionen wurden unter N_2 in Schlenk-Rohren mit N_2 -gesättigten und nach Standardverfahren getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. $(\text{C}_5\text{Cl}_5)\text{Rh}(\text{COD})$ (**1a**) und $(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1b**) wurden nach Literaturvorschrift⁹⁾ hergestellt. Alle verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Butyllithium-Lösung war 1.6 M, als Kieselgel wurde Kieselgel 60 von Merck verwendet. NMR-Spektren wurden an einem JEOL FX-90-Gerät (90 MHz) aufgenommen.

(1,5-Cyclooctadien)[tetrachlor(methylthio)cyclopentadienyl]rhodium (**2a**): Eine Lösung von 510 mg **1a** (1.14 mmol) in 10 ml Et_2O wird auf -60°C gekühlt. Nach Zugabe von 0.71 ml Butyllithium-Lösung (1.14 mmol) wird 15 min bei dieser Temp. gerührt und dann mit 0.1 ml Me_2S_2 (1.14 mmol) versetzt. Es wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird zweimal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingengt und an Kieselgel (5×2 cm) chromatographiert. Das Eluat mit Hexan wird zur Trockene gebracht, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt. Ausb. 150 mg (28%), Schmp. 50°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.68$ m (HC=), 1.79 m (H_2C), 2.04 s (SCH₃). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 79.5$ d ($^1J_{\text{RhC}} = 14$ Hz, HC=), 32.1 s (H_2C), 99.4, 96.3 d ($^1J_{\text{RhC}} = 4.5$ Hz, C_5R_5), 21.7 s (SCH₃).



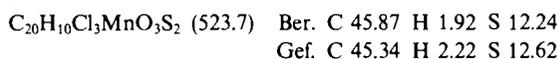
(1,5-Cyclooctadien)[tetrachlor(phenylthio)cyclopentadienyl]rhodium (**2b**): Eine Lösung von 450 mg **1a** (1.00 mmol) in 10 ml Et_2O wird auf -60°C gekühlt, mit 0.63 ml Butyllithiumlösung (1.00 mmol) und dann 0.22 g Ph_2S_2 (1.00 mmol) versetzt und langsam bis

auf -20°C erwärmt. Bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei ein schwarzes Öl zurückbleibt. Dieses wird mit dreimal je 15 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird dann bis auf 5 ml eingengt und anschließend an Kieselgel (5×2 cm) chromatographiert. Das Eluat mit Hexan wird bis auf ungefähr 1 ml eingengt und auf -30°C gekühlt. Es bilden sich kleine gelbe Kristalle. Ausb. 100 mg (19%). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 79.1$ d ($^1J_{\text{RhC}} = 14$ Hz, HC=), 32.0 s (H_2C), 100.2 d ($^1J_{\text{RhC}} = 4.5$ Hz), 97.8 d ($^1J_{\text{RhC}} = 3.6$ Hz), 90.7 d ($^1J_{\text{RhC}} = 4.4$ Hz, C_5R_5).



Tricarbonyl[(butylthio)tetrachlorcyclopentadienyl]mangan (**3b**): Eine Lösung von 550 mg **1b** (1.30 mmol) in 10 ml Et_2O wird auf -60°C gekühlt und mit 0.81 ml Butyllithium-Lösung (1.30 mmol) versetzt. Nach kurzem Rühren werden 0.26 ml $n\text{Bu}_2\text{S}_2$ (1.37 mmol) zugegeben, und langsam wird auf Raumtemp. erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, das zurückbleibende Öl dann dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bis auf 5 ml eingengt. Chromatographie an Kieselgel (5×2 cm, Eluens Hexan) liefert nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein grünelbes Öl als Rückstand. Ausb. 395 mg, mit $n\text{Bu}_2\text{S}_2$ verunreinigtes Produkt. — IR (Hexan): 2041, 1969 cm^{-1} (vCO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{C}_5\text{R}_5) = 104.3, 95.9, 85.7$.

Tricarbonyl[trichlorbis(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan (**4a**): Aus 1.14 g **1b** (2.7 mmol) in 15 ml Et_2O , 1.69 ml Butyllithiumlösung (2.7 mmol) und 585 mg Ph_2S_2 (2.7 mmol) wird nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Extraktion mit Hexan wie beschrieben⁵⁾ **3a** in unreiner Form erhalten. Das Rohprodukt wird in 15 ml Et_2O aufgenommen, die Lösung auf -60°C gekühlt und mit 1.69 ml Butyllithiumlösung (2.7 mmol) versetzt. Nach 5 min werden 585 mg Ph_2S_2 (2.7 mmol) zugegeben, und während 3 d wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand fünfmal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 5 ml eingengt und an Kieselgel chromatographiert (8×2 cm). Mit Hexan/ Et_2O (1:1) wird eine orange Lösung erhalten, die zur Trockene gebracht wird. Anschließend wird aus 25 ml Hexan umkristallisiert. Ausb. 300 mg (21%, bezogen auf **1b**), Schmp. $113-114^\circ\text{C}$. — IR (Hexan): 2046 cm^{-1} , 2035, 1981, 1945 (vCO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{C}_5\text{R}_5) = 114.5, 105.1, 86.9$.



[Bis(butylthio)trichlorcyclopentadienyl]tricarbonylmangan (**4c**): Man gibt zu einer Lösung von 640 mg **3b** (ca. 1.49 mmol) in 15 ml Et_2O bei -60°C 0.93 ml Butyllithium-Lösung (1.49 mmol), rührt 10 min und versetzt dann mit 0.30 ml Bu_2S_2 . Es wird während ca. 12 h auf Raumtemp. gebracht und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 15 ml Hexan ausgerührt. Der Extrakt wird eingengt und an Kieselgel (5×2 cm, Eluens Hexan) chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein oranges Öl, welches lt. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mit Bu_2S_2 verunreinigt ist. Ausb. 590 mg ($\leq 82\%$). — IR (Hexan): 2044 cm^{-1} , 1977, 1942 (vCO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{C}_5\text{R}_5) = 112.9, 104.6, 88.1$.

Tricarbonyl[dichlortris(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan (**5a**): 300 mg **4a** (0.57 mmol) in 10 ml Et_2O werden bei -60°C mit 0.36 ml Butyllithiumlösung versetzt. Nach 10 min Rühren werden 125 mg Ph_2S_2 (0.57 mmol) zugegeben. Nach weiteren 30 min wird auf Raumtemp. gebracht, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der gelbbraune Rückstand wird mit zunächst 20 ml Hexan, dann 20 ml Et_2O /Hexan (1:1) extrahiert. Nach Einengen der Extrakte bis zur Trockene wird an Kieselgel [8×2 cm, Eluens Hexan/

Et₂O (10:1)] chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockene gebracht, der Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert und der Extrakt auf -30°C gekühlt. Es bilden sich gelbe Kristalle. Ausb. 220 mg (64%), Schmp. 113–114°C. – IR (Hexan): 2043, 1979 cm⁻¹ (νCO). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ(C₅R₃) = 115.7, 94.8, 90.0.

Tricarbonyl[tris(butylthio)dichlorocyclopentadienyl]mangan (5b): 500 mg **4c** (1.03 mmol) werden in 15 ml Et₂O bei -60°C mit 0.64 ml Butyllithium-Lösung (1.03 mmol) und 0.64 ml nBu₂S₂ (1.03 mmol) zur Umsetzung gebracht. Es wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende orangebraune Öl wird auf eine Kieselgelsäule (5 × 2 cm) aufgebracht. Nach Elution mit Hexan wird das Eluat i. Vak. eingengt, wobei ein braunes Öl zurückbleibt. Ausb. etwa 100 mg, lt. ¹³C-NMR noch mit Bu₂S₂ verunreinigt. – IR (Hexan): 2035, 1964 cm⁻¹ (νCO). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ(C₅R₃) = 113.1, 97.2, 89.8.

Tricarbonyl[dichlortris(methylthio)cyclopentadienyl][palladium-(II)dichlorid]mangan: Eine Lösung von 100 mg **5c** (0.25 mmol) in 10 ml Benzol wird zu 100 mg PdCl₂(PhCN)₂, ebenfalls in 10 ml Benzol gelöst, getropft. Nach 24 h wird der entstandene Niederschlag isoliert, mit 10 ml Hexan gewaschen und aus 5 ml CH₂Cl₂/

Tab. 3. Atomkoordinaten (× 10⁴) und isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) in **2b**

	x	y	z	U
Rh(1)	240(1)	2352(1)	252(1)	38(1)*
C(1)	-1942(7)	2715(4)	-488(4)	43(1)
C(2)	-2505(7)	1793(4)	-512(4)	44(1)
C(3)	-2352(7)	1902(4)	367(4)	44(1)
C(4)	-1684(7)	2888(4)	935(4)	45(1)
C(5)	-1322(7)	3384(4)	427(4)	47(1)
S(1)	-2003(2)	2964(1)	-1386(1)	58(1)*
C(31)	-4330(9)	4030(5)	-1127(4)	65(2)
C(32)	-5909(10)	4195(6)	-1273(5)	81(2)
C(33)	-7222(11)	3459(6)	-1922(5)	85(2)
C(34)	-7014(10)	2564(6)	-2403(5)	85(2)
C(35)	-5398(9)	2419(5)	-2251(5)	71(2)
C(36)	-4068(7)	3165(4)	-1601(4)	51(1)
C1(2)	-3470(2)	733(1)	-1426(1)	68(1)*
C1(3)	-3020(2)	1010(1)	644(1)	68(1)*
C1(4)	-1415(2)	3417(1)	2039(1)	72(1)*
C1(5)	-563(2)	4613(1)	833(1)	66(1)*
C(11)	2622(10)	3138(6)	390(5)	81(2)
C(12)	2564(9)	3220(5)	1186(5)	74(2)
C(13)	3370(11)	2639(6)	1657(6)	98(3)
C(14)	2953(9)	1602(5)	1094(5)	77(2)
C(15)	1308(8)	1247(5)	376(4)	61(2)
C(16)	1139(9)	1175(5)	-428(5)	67(2)
C(17)	2565(11)	1509(6)	-726(6)	100(3)
C(18)	3556(11)	2458(6)	-172(6)	96(3)
Rh(2)	215(1)	8111(1)	5568(1)	37(1)*
C(6)	1861(7)	7137(4)	5522(3)	42(1)
C(7)	2907(7)	8103(4)	6109(3)	42(1)
C(8)	2889(7)	8633(4)	5615(4)	46(1)
C(9)	1933(7)	7993(4)	4722(3)	44(1)
C(10)	1360(7)	7052(4)	4654(3)	41(1)
C1(6)	1610(2)	6209(1)	5814(1)	61(1)*
C1(7)	3992(2)	8494(1)	7181(1)	71(1)*
C1(8)	3989(2)	9804(1)	5979(1)	70(1)*
C1(9)	1797(2)	8298(1)	3870(1)	65(1)*
S(2)	383(2)	5973(1)	3694(1)	54(1)*
C(41)	3222(8)	5903(5)	3172(4)	63(2)
C(42)	4687(9)	5629(5)	3121(5)	73(2)
C(43)	5126(9)	4984(5)	3446(5)	72(2)
C(44)	4117(9)	4632(5)	3818(5)	71(2)
C(45)	2667(9)	4915(5)	3883(4)	65(2)
C(46)	2228(7)	5558(4)	3570(4)	45(1)
C(21)	-855(8)	7971(4)	6509(4)	60(2)
C(22)	-1997(8)	7405(5)	5689(4)	58(2)
C(23)	-3565(9)	7696(5)	5345(5)	71(2)
C(24)	-3267(9)	8246(5)	4824(5)	71(2)
C(25)	-1456(8)	8825(4)	5122(4)	55(1)
C(26)	-513(8)	9423(5)	5967(4)	57(2)
C(27)	-1187(10)	9641(5)	6760(5)	75(2)
C(28)	-917(10)	8958(5)	7159(5)	77(2)

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U_{ij}*-Tensors.

15 ml Hexan umkristallisiert. Schmp. 180°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): 2051 cm⁻¹, 1984 (νCO). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ(SCH₃) = 3.07 (6H), 2.49 (3H).

C₁₁H₉Cl₄MnO₃PdS₃ (588.5) Ber. C 22.45 H 1.54 S 16.34
Gef. C 23.76 H 2.10 S 16.34

Tricarbonyl[dichlortris(phenylthio)cyclopentadienyl][palladium-(II)dichlorid]mangan: Die Lösung von 60 mg **5a** (0.10 mmol) in 15 ml Toluol wird mit einer Lösung von 50 mg PdCl₂(PhCN)₂ in 10 ml Toluol versetzt. Nach 14 d Rühren wird der entstandene Niederschlag isoliert, mit 10 ml Hexan gewaschen und aus Aceton/Hexan umkristallisiert. Schmp. 180°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): 2051 cm⁻¹, 1989 (νCO).

C₂₆H₁₅Cl₄MnO₃PdS₃ (774.8) Ber. C 40.31 H 1.95 S 12.41
Gef. C 39.12 H 2.60 S 12.57

Tab. 4. Atomkoordinaten (× 10⁴) und isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) in **4a**

	x	y	z	U
Mn(1)	45(2)	4284(2)	3790(1)	58(1)*
C(1)	-2053(19)	3270(19)	3776(4)	74(6)*
O(1)	-3371(12)	2579(13)	3767(3)	106(5)*
C(2)	-400(16)	5570(16)	4180(3)	74(5)*
O(2)	-686(13)	6356(14)	4428(3)	108(5)*
C(3)	-814(20)	5897(20)	3464(4)	85(6)*
O(3)	-1325(16)	6827(14)	3245(3)	128(6)*
C(11)	1379(15)	1930(14)	3825(3)	52(3)
C(12)	1464(14)	2631(14)	3466(3)	54(3)
C(13)	2409(15)	4180(15)	3515(3)	55(3)
C(14)	2815(16)	4458(16)	3892(3)	64(3)
C(15)	2187(14)	3063(14)	4097(3)	51(3)
C1(11)	598(5)	-27(4)	3912(1)	73(1)*
S(12)	634(5)	1689(5)	3050(1)	74(1)*
C(21)	4023(17)	397(16)	3123(3)	71(4)
C(22)	5390(18)	-558(16)	3003(3)	75(4)
C(23)	5061(21)	-1449(19)	2683(4)	90(5)
C(24)	3494(19)	-1387(18)	2495(4)	88(5)
C(25)	2164(18)	-448(16)	2612(3)	76(4)
C(26)	2427(15)	465(15)	2927(3)	54(3)
C1(13)	3033(6)	5414(5)	3167(1)	102(2)*
C1(14)	4083(5)	6065(5)	4082(1)	96(2)*
S(15)	2502(4)	2757(5)	4575(1)	66(1)*
C(31)	6070(18)	2789(18)	4774(3)	79(4)
C(32)	7743(20)	2129(19)	4807(4)	91(5)
C(33)	7931(18)	538(18)	4675(3)	75(4)
C(34)	6631(18)	-397(19)	4517(4)	86(4)
C(35)	4944(19)	333(16)	4484(3)	77(4)
C(36)	4593(15)	1886(14)	4609(3)	57(3)

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U_{ij}*-Tensors.

Tab. 5. Atomkoordinaten (× 10⁴) und isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) in **4b**

	x	y	z	U
Mn(1)	2655(1)	6502(1)	5914(1)	42(1)*
C(11)	3328(6)	7363(8)	7472(6)	43(2)
C(12)	2855(6)	5994(8)	7479(6)	42(2)
C(13)	1636(6)	6087(8)	6806(6)	41(2)
C(14)	1392(6)	7456(8)	6393(6)	45(2)
C(15)	2453(6)	8283(8)	6785(6)	40(2)
C1(1)	4742(2)	7847(2)	8228(2)	60(1)*
S(2)	3611(2)	4526(2)	8171(2)	56(1)*
C(2m)	3251(8)	4573(11)	9294(7)	76(3)
C1(3)	623(2)	4810(2)	6647(2)	67(1)*
C1(4)	27(2)	8119(3)	5638(2)	73(1)*
S(5)	2594(2)	10057(2)	6548(2)	61(1)*
C(5m)	2079(8)	10843(11)	7451(7)	86(3)
C(1)	4031(7)	6664(9)	5828(6)	53(2)
O(1)	4958(5)	6711(7)	5798(5)	77(2)
C(2)	1905(7)	7108(9)	4625(7)	59(2)
O(2)	1363(5)	7528(7)	3765(5)	75(2)
C(3)	2557(7)	4742(9)	5504(7)	53(2)
O(3)	2508(5)	3568(7)	5248(5)	76(2)

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U_{ij}*-Tensors.

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) in **5a**

	x	y	z	U
Mn(1)	1980(1)	4608(3)	4188(1)	70(1)*
C(11)	1099(6)	4827(18)	3886(5)	58(5)
C(12)	1143(6)	3424(19)	4206(5)	55(4)
C(13)	1535(6)	2226(18)	4066(5)	50(4)
C(14)	1756(6)	2755(19)	3660(5)	57(5)
C(15)	1481(7)	4366(21)	3556(5)	67(5)
S(11)	633(2)	6622(6)	3888(2)	77(2)*
C(112)	-509(7)	5684(21)	3908(6)	82(6)
C(113)	-1046(8)	4981(22)	3713(6)	94(6)
C(114)	-1066(8)	4245(22)	3301(6)	90(6)
C(115)	-604(8)	4163(23)	3050(7)	105(7)
C(116)	-74(8)	4922(22)	3234(6)	96(6)
C(111)	-38(6)	5650(19)	3652(5)	61(5)
S(12)	745(2)	3291(6)	4701(2)	78(2)*
C(122)	-313(7)	1910(21)	4775(6)	82(6)
C(123)	-797(8)	963(22)	4601(6)	94(6)
C(124)	-836(7)	197(23)	4182(6)	96(6)
C(125)	-425(7)	419(21)	3894(6)	84(6)
C(126)	80(7)	1322(20)	4053(5)	75(5)
C(121)	125(7)	2077(20)	4475(5)	74(5)
Cl(13)	1693(2)	253(6)	4315(2)	98(2)*
S(14)	2239(2)	1688(7)	3331(2)	101(3)*
C(142)	1203(8)	203(26)	2986(7)	122(7)
C(143)	828(10)	-721(28)	2664(7)	141(8)
C(144)	1052(8)	-1221(28)	2277(7)	130(8)
C(145)	1592(10)	-660(29)	2218(8)	144(8)
C(146)	1964(9)	246(26)	2517(7)	124(7)
C(141)	1748(7)	661(23)	2923(6)	89(6)
Cl(15)	1546(2)	5496(7)	3056(2)	108(2)*
C(1)	2596(8)	3496(26)	4437(7)	86(10)*
O(1)	3000(6)	2706(19)	4592(5)	113(7)*
C(2)	1916(7)	5856(22)	4691(6)	96(9)*
O(2)	1879(6)	6591(20)	5025(6)	120(8)*
C(3)	2427(7)	6239(23)	3958(6)	95(8)*
O(3)	2698(5)	7254(17)	3788(5)	131(7)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tricarbonyl[tris(butylthio)dichlorocyclopentadienyl][palladium(II)dichlorid]mangan: Eine Lösung von 100 mg (unreinem) **5b** in 10 ml Benzol wird mit ungefähr 100 mg $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Hexan gewaschen und aus 1 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/40$ ml Hexan umkristallisiert. Ausb. 50 mg (37%), Schmp. 154–156°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): 2049 cm^{-1} , 1982 (νCO).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Cl}_4\text{MnO}_3\text{PdS}_3$ (714.8) Ber. C 33.61 H 3.81 S 13.46
Gef. C 32.60 H 3.29 S 12.88

Tricarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl][palladium(II)dichlorid]mangan: Eine Lösung von 60 mg $[\text{C}_5(\text{SMe})_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**6**) (0.14 mmol) in 5 ml Benzol wird mit einer Lösung von 115 mg $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0.28 mmol) in 5 ml Benzol versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Hexan gewaschen und

aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ umkristallisiert. Schmp. 170°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): 2040 cm^{-1} , 1972 (νCO). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{SCH}_3) = 3.09$ (6H), 2.59 (9H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{MnO}_3\text{PdS}_5$ (611.8) Ber. C 25.52 H 2.46 S 26.20
Gef. C 25.78 H 2.88 S 23.13

CAS-Registry-Nummern

1a: 56282-20-3 / **1b**: 56282-22-5 / **2a**: 118538-48-0 / **2b**: 118538-45-7 / **3b**: 118538-49-1 / **4a**: 118538-46-8 / **4b**: 114928-66-4 / **4c**: 118538-50-4 / **5a**: 118538-47-9 / **5b**: 118538-51-5 / **5c**: 114928-67-5 / **6**: 114944-19-3 / **7a**: 118538-52-6 / **7b**: 118538-53-7 / **7c**: 118538-54-8 / **7d**: 118538-55-9 / Me_2S_2 : 624-92-0 / Ph_2S_2 : 882-33-7 / $n\text{Bu}_2\text{S}_2$: 629-45-8

¹⁾ III. Mitteilung; K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **348** (1988) C12.

²⁾ Siehe z. B. G. M. Sheldrick, *Computing in Crystallography*, Delft Univ. Press, Delft 1978.

³⁾ ^{3a)} V. W. Day, K. J. Reimer, A. Shaver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 403. – ^{3b)} D. L. DuBois, L. W. Eigenbrot, jr., A. Miedaner, J. C. Smart, R. C. Haltiwanger, *Organometallics* **5** (1986) 1405. – ^{3c)} D. L. Lichtenberger, C. H. Blevins II, R. P. Ortega, *Organometallics* **3** (1984) 1614. – ^{3d)} M. Arthurs, H. Karodia, M. Sedgwick, D. A. Morton-Blake, C. J. Cardin, H. Parge, *J. Organomet. Chem.* **291** (1985) 231. – ^{3e)} J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. C. Atwood, M. D. Rausch, *Organometallics* **5** (1986) 1635.

⁴⁾ K. Sünkel, D. Motz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 799.

⁵⁾ K. Sünkel, D. Motz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 939.

⁶⁾ Ebenengleichungen (in Kristallkoordinaten) und Zwischenebenenwinkel:

2b: E1 (C1–C4): $8.283x - 5.123y - 0.886z + 2.9507 = 0$
E2 (C7–C10): $8.219x - 4.665y - 5.390z + 4.6810 = 0$
E3 (C31–C36): $-2.536x - 9.672y + 16.486z + 4.6704 = 0$
E4 (C41–C46): $1.448x + 6.062y + 9.848z - 7.1670 = 0$
Winkel E1/E3: 95.7°; E2/E4: 93.8°.

4a: E5 (C11–C15): $6.781x - 3.791y - 4.964z + 1.7087 = 0$
E6 (C21–C26): $2.638x + 6.241y - 20.148z + 4.9720 = 0$
E7 (C31–C36): $1.899x + 3.026y - 33.325z + 13.9090 = 0$
Winkel E5/E6: 92.4°; E5/E7: 85.1°; E6/E7: 32.3°.

4b: E8 (C11–C15): $-7.093x + 2.694y + 13.024z - 9.3408 = 0$
5a: E9 (C11–C15): $16.190x + 3.656y + 13.697z - 8.8648 = 0$
E10 (Cl11–Cl16): $7.218x - 6.624y + 11.287z - 4.1058 = 0$
E11 (Cl21–Cl26): $-5.328x + 6.818y - 11.553z + 0.3512 = 0$
E12 (Cl31–Cl36): $7.218x - 6.624y + 11.287z - 4.1058 = 0$
Winkel: E9/E10: 88.2°; E9/E11: 84.7°; E9/E12: 87.9°; E10/E11: 169.6°; E10/E12: 175.1°; E11/E12: 5.6°.

⁷⁾ H. Bönemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 248.

⁸⁾ K. Sünkel, D. Steiner, unveröffentlicht.

⁹⁾ K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Synth.* **20** (1980) 190.

¹⁰⁾ Syntex P₂-Diffraktometer; Mo- K_α -Strahlung; Graphitmonochromator; ω -scan; Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ gelten als beobachtet; Strukturlösung mit Programm SHELXTL 4.1. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53393, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[290/88]