

Chelatkomplexe von Pentakis(methylthio)cymantren mit Metallcarbonylen

Karlheinz Sünkel*, Adrian Blum, Kurt Polborn und Elisabeth Lippmann

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

Eingegangen am 5. Dezember 1989

Key Words: π -Cyclopentadienyl chalcogeno ethers / Pentakis(methylthio)cymantrene / Carbonyl thioether complexes

Coordination Chemistry of π -Bonded Cyclopentadienyl Chalcogeno Ethers, I. – Chelate Complexes of Pentakis(methylthio)cymantrene with Metal Carbonyls

$[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$ (**1**) reacts with $W(CO)_5(THF)$, $Mo(CO)_4(\pi-C_7H_8)$, $Cr(CO)_3(NCMe)_3$, and $Re(CO)_4(\pi-C_7H_8)/HBF_4$ to yield the monochelate complexes $[[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3][M(CO)_4]$ ($M = W$: **2**; $M = Mo$: **3**) and the dichelate complexes $[[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3][M(CO)_4]_2$ ($M = W$: **4**; $M = Cr$: **5**; $M =$

$Re^{\oplus}BF_4^{\ominus}$: **6**). The reaction with $Mo(CO)_3(p\text{-xylene})$ in THF leads via unstable intermediates, which contain coordinated THF, to a mixture of **3** and $[[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3][Mo(CO)_4]_2$ (**7**). The structures of **3** and **4** in the crystal have been determined by X-ray diffraction methods.

Der Aufbau bimetallischer Komplexe, in denen ein funktionalisierter Cyclopentadienyl-Ring als σ, π -Brücke zwischen beiden Metallen wirkt, ist bisher im wesentlichen auf Phosphan-substituierte Cyclopentadienyl-Komplexe beschränkt geblieben¹.

Besonders intensiv wurde dabei die Koordinationschemie des 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocens untersucht, meist im Hinblick auf katalytische Aktivität², aber auch auf Eignung als Medikament in der Krebstherapie³. Die Koordinationschemie von π -koordinierten Cyclopentadienyl-Chalkogeno-Ethern ist hauptsächlich an den Ferrocen-Derivaten $Fe(C_5H_4ER)_2$ untersucht worden⁴. Wir haben vor kurzem

$PdCl_2$ -Komplexe von $[C_5Cl_2(SR)_3]Mn(CO)_3$ und $[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$ (**1**) beschrieben⁵. Im folgenden berichten wir über das Koordinationsverhalten von **1** gegenüber Carbonyl-Komplexen von Metallen der 6. und 7. Nebengruppe.

Die Umsetzung von $[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$ (**1**) mit einem geringen Überschuß von $W(CO)_5(THF)$, das in situ durch Bestrahlen einer THF-Lösung von $W(CO)_6$ erhalten wurde, führt nach Aufarbeitung zu der Monochelatverbindung **2**. Setzt man den Norbornadien-Komplex $Mo(CO)_4(\pi-C_7H_8)$ ein, so erhält man den entsprechenden Molybdän-Komplex **3** (Schema 1). Von **3** konnte die Struktur im Kristall bestimmt werden (siehe unten).

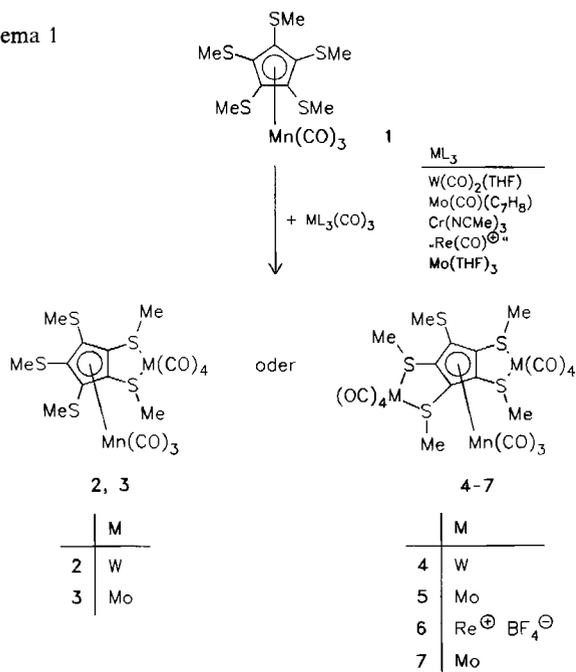
Durch Reaktion von **1** mit einem großen Überschuß an $W(CO)_5(THF)$ oder an $Cr(CO)_3(NCMe)_3$ werden hingegen die Dichelatkomplexe **4** (neben **2**) und **5** erhalten. Auch die Struktur von **4** konnte kristallographisch bestätigt werden (siehe unten).

Die Protonierung des π -Allyl-Komplexes $Re(CO)_4(C_3H_5)$ mit HBF_4 liefert unter Eliminierung von Propen hochreaktives „ $Re(CO)_4^{\oplus}$ “, das über zwei freie Koordinationsstellen verfügt⁶. Diese können sowohl durch ein- als auch zwei-zählige Liganden belegt werden. So ergibt auch die Reaktion mit **1** in hoher Ausbeute den dikationischen Dichelatkomplex **6**.

Durch Lösen des Aromaten-Komplexes $Mo(CO)_3(p\text{-xylol})$ in THF wird die sehr reaktive Verbindung $Mo(CO)_3(THF)_3$ gebildet⁷. Die Zugabe von **1** führt je nach Reaktionsbedingungen zunächst zu sehr unbeständigen Verbindungen, die nach den Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren koordiniertes THF enthalten. Sie zersetzen sich bereits bei $-30^\circ C$ in CD_2Cl_2 oder Aceton rasch zu den Tetracarbonylmolybdän-Komplexen **3** und **7**, die auch gezielt durch direktes Einleiten von CO in die Reaktionsmischung erhalten werden können.

Die Verbindungen **2**–**7** sind im festen Zustand luftstabil und kristallin. Die hohe Tendenz zur Ausbildung von Te-

Schema 1



tracarbonyl-Chelatkomplexen – unabhängig von der Anzahl der Carbonyl-Liganden im verwendeten Ausgangssystem – wurde mit Carbonyl-Komplexen der 6. Gruppe auch gegenüber anderen Thioethern beobachtet⁹⁾. Die IR- und NMR-spektroskopischen Eigenschaften aller hier beschriebenen Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt. Während die IR-Daten wegen der zahlreichen $\nu(\text{CO})$ -Banden wenig aussagekräftig erscheinen, sind die $^1\text{H-NMR}$ -Signale charakteristisch. Durch Koordination werden die Signale der Methylthio-Protonen im Spektrum gegenüber denen von **1** nach tiefem Feld verschoben, so daß durch Integration sofort zwischen Monochelat- und Dichelat-Komplexen unterschieden werden kann. In beiden Fällen, und solange die Geschwindigkeit der Schwefel-Inversion hinreichend groß ist, sind drei Singulets zu erwarten, was auch in allen Fällen bei Raumtemperatur beobachtet wird.

Tab. 1. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1**–**7**

Verb.	IR: $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] ^{a)}	$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{SCH}_3)$ ^{b)}
1	2030, 2026, 1959 (H)	2.52
2	2038, 2020, 1970, 1914, 1898, 1880 (T)	3.10, 2.63, 2.61
3	2035, 2026, 1965, 1913, 1885, 1862	2.90, 2.62, 2.60
4	2048, 2027, 1979, 1910, 1881	3.37, 3.27, 2.83 (A)
5	2044, 2033, 2020, 1985, 1962, 1908 1879, 1855, 1843	3.04, 2.96, 2.72
6	2133, 2127, 2040, 2010, 1991, 1960	2.93, 2.87, 2.70
7	2045, 2028, 1975, 1929, 1880	3.61, 3.56, 2.80 (N)

^{a)} IR-Lösungsmittel: (H) = Hexan; (T) = Toluol; sonst Nujol. –
^{b)} NMR-Lösungsmittel: (A) = $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; (N) = CD_3NO_2 ; sonst CD_2Cl_2 .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ausgangsverbindung **1** zeigt im Temperaturbereich -70°C bis 35°C nur ein Singulett, d. h. im Unterschied zur Struktur im Kristall⁵⁾ besteht in Lösung keine bevorzugte Orientierung der Methyl-Gruppen zur Ebene des Cyclopentadienyl-Rings. Bei fester Koordination von Metallfragmenten an die S-Atome sollte man aber Unterschiede zwischen den beiden Orientierungen erwarten können. Das unveränderte Aussehen des Spektrums von **2** zwischen 25 und 100°C schließt eine leichte Abspaltung der $\text{W}(\text{CO})_4$ -Einheit aus. Das Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz) von **3** weist bei -80°C zwar eine gewisse Linienverbreiterung, aber keine Aufspaltung der Signale auf. Hingegen verbreitern sich in **5** beim Abkühlen die Signale der koordinierten Methylthio-Gruppen bis zur Koaleszenz bei etwa -15°C , während das Signal der freien CH_3S -Gruppe scharf bleibt. Bei weiterer Abkühlung entstehen aus dem breiten Signal drei Absorptionen im Intensitätsverhältnis 1:2:1 neben dem unverändert scharfen Signal der unkoordinierten CH_3S -Gruppe. Dies kann prinzipiell so gedeutet werden, daß trotz der Koordination einer $\text{M}(\text{CO})_4$ -Einheit der dynamische Wechsel zwischen den beiden möglichen Orientierungen zur Cyclopentadienyl-Ringebene für die NMR-Zeitskala noch zu schnell erfolgt. Erst durch die Koordination eines weiteren Metallfragments wird dieser Prozeß hinreichend verlangsamt, so daß die genannte Auf-

spaltung resultiert. Die chemische Umgebung zweier Methyl-Gruppen bleibt dabei aber offensichtlich noch so ähnlich, daß nur ein gemeinsames Signal beobachtet wird. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß im Falle der Monochelatverbindung beim Abkühlen eine starre Struktur erhalten wird, bei der die beiden koordinierten Methylthio-Gruppen chemisch äquivalent sind. Obwohl natürlich eine direkte Korrelation zwischen Strukturen in Lösung und im festen Zustand schwer herzustellen ist, sollte man doch einige Hinweise aus Kristallstrukturbestimmungen ziehen können. Daher wurde jeweils ein Vertreter der Mono- und Dichelate kristallographisch untersucht.

Struktur von **3**

Alle fünf Methyl-Gruppen in **3** liegen auf der dem Mangan-Atom abgewandten Seite des Cyclopentadienyl-Rings (Abb. 1). Dadurch bedingt, wird das Molybdän-Atom 25 pm unter die Ringebene „gedrückt“. Die Abweichung von der Planarität im Fünfring⁹⁾ ist mit maximal 0.7 pm gering; die Schwefel-Atome befinden sich bis auf S1, das 10 pm zum Mangan-Atom hin verschoben ist, nahezu in dieser Ebene. Die „äquatoriale“ Ebene am Molybdän-Atom, bestehend aus Mo, S4, S5, C14 und C16, schließt mit der Cyclopentadienyl-Ringebene einen Winkel von 8.3° ein. Die zu den Mo–S-Bindungen *trans*-ständigen Mo–C-Bindungen sind mit durchschnittlich 195.5(5) pm signifikant kürzer als diejenigen zu den *cis*-ständigen CO-Gruppen mit durchschnittlich 203.3(5) pm. Entsprechend sind die C–O-Bindungslängen im ersten Fall etwas länger, was mit der infolge höherer Metall–CO-Rückbindung verringerten Bindungsstärke im CO-Liganden im Einklang steht. Der „Chelatwinkel“ am Molybdän-Atom beträgt 84° . Erwartungsgemäß ist die Abweichung von der Linearität bei der CO-Gruppe, die dem Mangan-Atom am nächsten kommt, mit einem M–C–O-Winkel von 173.2° am deutlichsten. Die Winkel C(Methyl)–S–C(Cp) sind an den koordinierten S-Atomen geringfügig kleiner als an den unkoordinierten (Tab. 2).

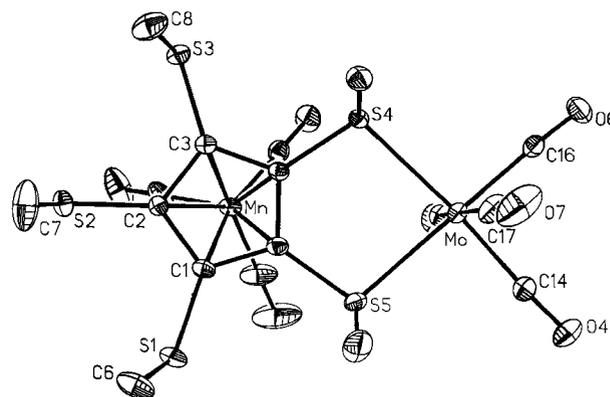


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**

Struktur von **4**¹⁰⁾

Die Anordnung der SCH_3 -Gruppen in **4** ist die gleiche wie in **1**⁵⁾ (siehe Abb. 2). Dadurch liegen zwei unterschiedlich koordinierte Wolfram-Atome vor. Anscheinend würde eine

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in 3

Mo-S4	256.4(1)	Mo-S5	254.7(1)	Mo-C17	204.3(5)
Mo-C15	202.3(4)	Mo-C16	196.4(5)	Mo-C14	194.6(4)
C17-O7	113.3(6)	C15-O5	113.6(5)		
C14-O4	116.1(5)	C16-O6	114.7(6)		
S4-Mo-S5	84.1(1)	S4-Mo-C15	93.2(1)	S4-Mo-C17	91.5(1)
S5-Mo-C15	90.6(1)	S5-Mo-C17	95.1(1)	C6-S1-C1	102.1(2)
C7-S2-C2	101.3(2)	C8-S3-C3	102.1(2)	C9-S9-C4	99.8(2)
C10-S5-C5	101.7(2)	Mo-C17-O7	176.3(4)	Mo-C15-O5	173.2(4)
Mo-C14-O4	178.8(4)	Mo-C16-O6	177.2(4)		

Geometrie wie in 2, jedoch mit zwei $W(CO)_4$ -Gruppen, zu abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den axialen CO-Gruppen und den Mn-CO-Liganden führen. Die Abweichung von der Planarität im Fünfring⁽¹¹⁾ ist mit maximal 2.3 pm relativ gering, aber deutlich größer als in 1 oder 3, wohl als Folge der Verzerrung durch die unterschiedlich koordinierten Wolfram-Atome. Alle fünf Schwefel-Atome liegen auf der dem Mangan abgewandten Seite des Cyclopentadienyl-Rings, während es im Edukt 1 nur vier S-Atome sind. Das Wolfram-Atom W1, das an zwei unterschiedliche Methylthio-Gruppen koordiniert ist, ist ebenfalls auf dieser Seite des Rings, und zwar 37 pm entfernt, während sich das andere Wolfram-Atom – ähnlich wie das Mo-Atom in 3 – auf der Mangan-Seite des Rings in fast 27 pm Abstand befindet. Die Wolfram-Schwefel-Abstände sind bei letzterem ein wenig länger als bei W1. Die Beobachtungen bezüglich der Koordinationseffekte auf die Winkel und Bindungslängen an den Schwefel-Atomen und den Wolfram-Carbonyl-Gruppen entsprechen denen in 3 (Tab. 3). Ähnliche Befunde wurden in dem $Cr(CO)_4$ -Komplex von Hexakis(methylthio)benzol festgestellt⁽¹²⁾. Hier koordiniert das Chrom-Atom zwei bezüglich der Benzol-Ebene „gleichartige“ Methylthio-Gruppen und wird dabei auf die andere Seite des Rings gedrückt. Die *trans*-ständigen Cr-CO-Bindungen sind ebenfalls etwas kürzer als die *cis*-ständigen. Die Abweichungen in der Linearität der Metall-CO-Bindungen sind aber in dem Chrom-Komplex nicht so deutlich wie in 4.

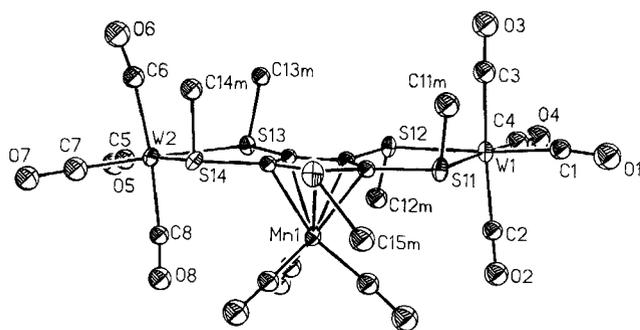


Abb. 2. Molekülstruktur von 4

Die beiden Molekülstrukturen von 3 und 4 im festen Zustand stimmen nun recht gut mit den Tieftemperatur-¹H-NMR-Beobachtungen überein, wenn man annimmt, daß von den prinzipiell denkbaren 4 (bei 3) bzw. 16 Invertomeren (2 bzw. 4 „meso“-Formen und 1 bzw. 6 Paare von „DL“-Formen) nur eines (bzw. sein Enantiomeres) vorliegt. Ob

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in 4

W1-C1	195.7(24)	W1-C2	201.5(30)	W1-C3	198.1(33)
W1-C4	188.9(31)	W1-S11	253.2(7)	W1-S12	255.4(6)
W2-C5	192.5(28)	W2-C6	203.5(30)	W2-C7	193.9(28)
W2-C8	198.6(28)	W2-S13	254.8(6)	W2-S14	257.2(6)
S11-W1-S12	83.6(2)	C2-W1-C3	175(1)	S13-W2-S14	83.5(2)
C6-W2-C8	173(1)	W1-C1-O1	167(3)	W1-C2-O2	175(2)
W1-C3-O3	178(2)	W1-C4-O4	177(2)	W2-C5-O5	173(3)
W2-C6-O6	167(2)	W2-C7-O7	176(3)	W2-C8-O8	169(2)
C11-S11-C11m	101(1)	C12-S12-C12m	103(1)	C13-S13-C13m	99(1)
C14-S14-C14m	99(1)	C15-S15-C15m	105(1)		

dies tatsächlich so ist, wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, über die wir an anderer Stelle berichten werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Herrn Prof. Dr. W. Beck danken wir für seine Hilfe mit Institutsmitteln und für die Erlaubnis, bisher unveröffentlichtes Material zu verwenden.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenk-Rohr-Apparaturen unter trockenem Stickstoff in absoluten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. $[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$ ⁽¹⁾ sowie $Mo(CO)_4(\pi-C_7H_8)$ ^(13a), $Cr(CO)_3(NCMe)_3$ ^(13b) und $Mo(CO)_3(p\text{-xylol})$ ^(7,13c) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die übrigen Reagenzien waren handelsübliche Produkte. Die Strukturuntersuchungen⁽¹⁴⁾ wurden mit einem Enraf-Nonius Diffraktometer CAD 4 (3) und einem Syntex/Nicolet-Diffraktometer R3 (4) durchgeführt (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scan unter Annahme einer elliptischen Kristallform). Die zur Lösung verwendeten Programme waren SHELX 76^(15a), SHELXTL 4.1.^(15b) und SHELXTL PLUS^(15c) (Tab. 4–6).

Tab. 4. Kristallographische Angaben zu den Strukturuntersuchungen

	3	4
Summenformel	$C_{17}H_{15}MnMoO_7S_5$	$C_{24}D_6H_{15}MnO_{12}S_5W_2$
Molmasse	642.49	1090.38
Kristallgröße [mm]	0.27x0.33x0.40	0.18x0.26x0.41
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
a [pm]	991.1(1)	971.8(4)
b	1531.8(2)	3466.0(18)
c	1648.5(3)	1080.5(4)
β [°]		108.50(3)
V [pm ³]	2.503(3)	3.451(3)
Z	4	4
μ (Mo- K_α) [cm ⁻¹]	14.1	74.849
Absorptionskorrektur		
min. Transmission	94 ^{a)}	0.078
max. Transmission	a)	0.099
Gemessene Reflexe	2520	3972
2 θ -Bereich	4–50°	4–45°
Indexbereich	+h,+k,+l	+h,+k,+l
davon unabhängig	2498	3555
davon beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$)	2243	2559
Zahl verfeinerter Parameter	137	217
Lösungsmethode	Direkte	Patterson
anisotrope Atome	alle außer H	Mn, S, W
H-Atome berechnet	ja	ja
R	0.0207	0.0611
R_w	0.0218	0.0603
maximale Restelektronendichte	0.24	1.06

^{a)} Min. Transmission in Prozent der max. Transmission.

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] in 3; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors^{a)}

	x	y	z	U(eq)
S(1)	5979(1)	-3(1)	9921(1)	52(1)
S(2)	9204(1)	-574(1)	9195(1)	48(1)
S(3)	9202(1)	-282(1)	7086(1)	40(1)
S(4)	5932(1)	378(1)	6513(1)	35(1)
S(5)	3976(1)	527(1)	8218(1)	46(1)
C(1)	6494(4)	-30(2)	8900(2)	35(1)
C(2)	7818(4)	-247(2)	8606(2)	32(1)
C(3)	7825(3)	-125(2)	7735(2)	31(1)
C(4)	6498(4)	146(2)	7510(2)	30(1)
C(5)	5690(3)	201(2)	8215(2)	35(1)
C(6)	5708(6)	-1133(3)	10133(3)	74(2)
C(7)	8981(6)	-1716(3)	9216(5)	100(3)
C(8)	9164(5)	-1445(3)	6925(3)	69(2)
C(9)	5845(5)	-721(2)	6109(2)	48(1)
C(10)	3129(5)	-491(4)	8433(4)	88(2)
Mo	3542(1)	964(1)	6750(1)	36(1)
Mn	7350(1)	1087(1)	8311(1)	37(1)
O(1)	7748(4)	2345(2)	6984(2)	70(1)
O(2)	9891(5)	1645(3)	9073(3)	113(2)
O(3)	5792(6)	2361(3)	9246(3)	141(3)
O(4)	670(3)	1643(2)	7166(3)	66(1)
O(5)	4449(4)	2905(2)	7081(3)	78(1)
O(6)	3013(4)	1608(2)	4989(2)	69(1)
O(7)	2203(4)	-828(3)	6213(3)	112(2)
C(11)	7599(4)	1857(3)	7499(3)	46(1)
C(12)	8909(6)	1432(3)	8776(3)	60(2)
C(13)	6413(7)	1868(3)	8889(4)	80(2)
C(14)	1745(4)	1386(3)	7020(3)	46(1)
C(15)	4198(4)	2189(3)	6982(3)	46(1)
C(16)	3232(4)	1355(3)	5631(3)	48(1)
C(17)	2708(5)	-204(3)	6423(3)	60(2)

^{a)} Die hohen U -Werte von C(7), O(2), O(3) und O(7) sind vermutlich auf leichte Fehlordnungen zurückzuführen.

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] in 4

	x	y	z	U(eq)
W(1)	5846(1)	1940(1)	4942(1)	51(1)
C(1)	7723(30)	1997(7)	6305(25)	58(7)
O(1)	8656(25)	2031(6)	7250(22)	101(7)
C(2)	4958(29)	1692(7)	6196(25)	58(7)
O(2)	4384(22)	1574(6)	6905(19)	84(6)
C(3)	6743(32)	2226(8)	3806(27)	72(9)
O(3)	7272(24)	2403(6)	3162(21)	95(7)
C(4)	5256(33)	2419(8)	5444(29)	81(9)
O(4)	4922(23)	2720(6)	5814(20)	98(7)
S(11)	6644(7)	1290(2)	4349(6)	50(3)
C(11M)	8091(30)	1359(8)	3646(26)	74(9)
S(12)	3631(7)	1824(2)	2938(6)	48(3)
C(12M)	2029(29)	1766(8)	3408(26)	71(8)
S(13)	1463(7)	1318(2)	92(6)	45(2)
C(13M)	2124(26)	1717(7)	-665(22)	53(7)
S(14)	3285(7)	506(2)	-257(5)	46(3)
C(14M)	4537(27)	644(7)	-1118(23)	58(7)
S(15)	6579(7)	463(2)	2258(7)	54(3)
C(15M)	7065(29)	287(7)	3917(23)	70(8)
W(2)	720(1)	753(1)	-1488(1)	48(1)
C(5)	-1232(32)	934(8)	-2296(27)	66(8)
O(5)	-2433(23)	1049(5)	-2664(19)	83(6)
C(6)	1300(29)	1015(8)	-2933(25)	66(8)
O(6)	1356(22)	1160(6)	-3875(19)	96(7)
C(7)	239(32)	304(8)	-2614(28)	79(9)
O(7)	-142(20)	31(5)	-3315(18)	81(6)
C(8)	-94(27)	487(7)	-247(23)	54(7)
O(8)	-786(20)	353(5)	349(17)	79(6)
Mn(1)	3370(4)	783(1)	2848(3)	39(1)
C(100)	3210(28)	280(8)	2691(24)	58(7)
O(100)	3118(21)	-62(6)	2577(18)	82(6)
C(101)	1544(33)	825(8)	2765(27)	67(8)
O(101)	380(23)	875(6)	2727(19)	82(6)
C(102)	3882(30)	748(8)	4537(26)	67(8)
O(102)	4264(22)	699(6)	5695(19)	90(6)
C(11)	5228(24)	1138(6)	2970(21)	40(6)
C(12)	3894(25)	1369(6)	2386(21)	43(6)
C(13)	3173(23)	1161(6)	1230(19)	34(6)
C(14)	3855(24)	831(6)	1074(20)	37(6)
C(15)	5202(25)	807(6)	2124(21)	42(6)
O(9)	-5583(33)	-1702(9)	-10804(28)	155(11)
C(21)	-6345(41)	-1783(11)	-10157(34)	109(12)
C(22)	-6104(33)	-2187(8)	-9611(29)	92(10)
C(23)	-7598(37)	-1559(9)	-9942(32)	109(12)

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

$[[C_5(SMe)_3]Mn(CO)_3][W(CO)_4]$ (2): 1.20 g (3.5 mmol) $W(CO)_6$ werden in 30 ml THF 2 h bestrahlt (Hg-Hochdruckdampflampe) und anschließend mit 0.25 g (0.58 mmol) **1** versetzt. Nach 2stdg. Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand einer Sublimation bei 60–70°C i. Hochvak. unterzogen. Hierbei werden 0.70 g $W(CO)_6$ zurückgewonnen. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen. Nach Filtration wird die Lösung auf –78°C gekühlt und nach mehreren Stunden von dem dabei entstandenen Niederschlag abdekantiert. Nach vollständigem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird das Produkt dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und getrocknet; Ausb. 0.33 g (77%), Schmp. 88°C (Zers.).

$C_{17}H_{15}MnO_7S_5W$ (730.4) Ber. C 27.96 H 2.07
Gef. C 27.98 H 2.07

$[[C_5(SMe)_3]Mn(CO)_3][Mo(CO)_4]$ (3): Eine Lösung von 105 mg (0.24 mmol) **1** in 20 ml THF wird tropfenweise mit einer Lösung von 64.0 mg (0.24 mmol) $Mo(CO)_4(\pi-C_7H_8)$ in 5 ml THF versetzt. Nach ca. 12stdg. Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 130 mg (86%), Schmp. 115°C (Zers.).

$C_{17}H_{15}MnMoO_7S_5$ (642.5) Ber. C 31.78 H 2.35
Gef. C 32.96 H 2.58

$[[C_5(SMe)_3]Mn(CO)_3][W(CO)_4]_2$ (4): 2.50 g (7.10 mmol) $W(CO)_6$ werden in 100 ml THF 100 min unter Durchleiten von N_2 bestrahlt. Dann werden 0.18 g (0.42 mmol) **1** zugefügt, und es wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem $W(CO)_6$ 2 d bei 40–50°C einer Sublimation im städtischen Vak. unterzogen. Dann wird zweimal mit je 40 ml Et_2O gewaschen. Der schwerlösliche Rückstand wird mit 10 ml Aceton behandelt, filtriert und das Filtrat bis zum Auftreten einer Trübung eingengt. Beim Stehenlassen scheiden sich gelbe Kristalle ab; Ausb. 0.05 g (9.5%), Schmp. 102°C (Zers.).

$C_{21}H_{15}MnO_{11}S_5W_2 \cdot 1.25(CH_3)_2CO$ (1098.8) Ber. C 27.05 H 2.06
Gef. C 27.19 H 2.04

$[[C_5(SMe)_3]Mn(CO)_3][Cr(CO)_4]_2$ (5): 149 mg (0.34 mmol) **1** werden zusammen mit 174 mg (0.67 mmol) $Cr(CO)_3(NCMe)_3$ in 20 ml Hexan 24 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend trennt man den Niederschlag ab, wäscht ihn zweimal mit je 5 ml Hexan und nimmt ihn in 5 ml CH_2Cl_2 auf. Es wird vom Ungelösten abfiltriert und durch Zugabe von 20 ml Hexan zum Filtrat ein gelbes Pulver gefällt, das i. Hochvak. getrocknet wird; Ausb. 100 mg (45%; $5 \cdot CH_2Cl_2$), Schmp. 185–190°C.

$C_{22}H_{17}Cl_2Cr_2MnO_{11}S_5$ (847.5) Ber. C 31.18 H 2.02
Gef. C 31.28 H 1.99

$[[C_5(SMe)_3]Mn(CO)_3][Re(CO)_4]_2[BF_4^-]_2$ (6): 338 mg (1.0 mmol) $Re(CO)_4(C_3H_5)$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst und mit 140 μ l (1.0 mmol) 54proz. HBF_4 in Et_2O versetzt. Zu der farblosen Lösung tropft man nach 10 min langsam eine Lösung von 215 mg (0.5 mmol) **1** in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach etwa 45 min beginnt die gelbe Lösung sich zu trüben. Man rührt ca. 12 h und zentrifugiert den entstandenen Niederschlag ab. Nach Waschen mit 5 ml CH_2Cl_2 wird i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 529 mg (88%), Schmp. 183–186°C (Zers.).

$C_{21}H_{15}B_2F_8MnO_{11}Re_2S_5$ (1204.6) Ber. C 20.94 H 1.26 S 13.31
Gef. C 19.92 H 1.47 S 12.95

$[[C_5(SMe)_3]Mn(CO)_3][Mo(CO)_4]_2$ (7): Bei –70°C wird zu einer Lösung von 72 mg (0.16 mmol) **1** in 20 ml THF eine Lösung von 95 mg (0.33 mmol) $Mo(CO)_3(p\text{-xylol})$ in 10 ml THF gegeben. Unter Rühren wird innerhalb ca. 12 h auf Raumtemp. erwärmt und

mit 20 ml Hexan versetzt. Der zunächst sich bildende gelbe Niederschlag verfärbt sich bald braun. Er wird isoliert und aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert. Das Rohprodukt (50 mg) enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben **7** auch noch **3**, das aufgrund seiner besseren Löslichkeit durch erneutes Umkristallisieren abgetrennt werden kann; Ausb. 30 mg (22%), Schmp. 105 °C (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnMo}_2\text{O}_{11}\text{S}_5$ (850.5) Ber. C 29.66 H 1.78 S 18.85
Gef. C 29.72 H 2.08 S 18.91

CAS-Registry-Nummern

1: 114944-19-3 / 2: 125685-51-0 / 3: 125685-52-1 / 4: 125685-53-2 / 4 · Hexadeuterioacetone: 125761-43-5 / 5: 125685-54-3 / 6: 125685-56-5 / 7: 125713-31-7 / $\text{W}(\text{CO})_6$: 14040-11-0 / $\text{Mo}(\text{CO})_4(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$: 12146-37-1 / $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$: 16800-46-7 / $\text{Rc}(\text{CO})_4(\text{C}_3\text{H}_5)$: 33307-29-8 / $\text{Mo}(\text{CO})_5(p\text{-xylol})$: 12093-13-9

- ¹⁾ ^{1a)} T. M. Miller, K. J. Ahmed, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2347. — ^{1b)} B. D. Zwick, A. M. Arif, A. T. Patton, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 910. — ^{1c)} D. L. DuBois, C. W. Eigenbrot, Jr., A. Miedaner, J. C. Smart, *Organometallics* **5** (1986) 1405. — ^{1d)} G. K. Anderson, M. Lin, *Organometallics* **7** (1988) 2285. — ^{1e)} L. B. Kool, M. Ogasu, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *Organometallics* **8** (1989) 1785. — ^{1f)} K. K. Stille, C. Smith, O. P. Anderson, M. M. Miller, *Organometallics* **8** (1989) 1040. — ^{1g)} R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 167. — ^{1h)} T. S. A. Hor, L.-T. Phang, *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) 319.
- ²⁾ ^{2a)} J. M. Brown, N. A. Cooley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1345. — ^{2b)} M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 669. — ^{2c)} J. D. Unruh, J. R. Christensen, *J. Mol. Catal.* **14** (1982) 19. — ^{2d)} T. Hayashi, M. Kumada, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 395.
- ³⁾ D. T. Hill, G. R. Girard, F. L. McCabe, R. K. Johnson, P. D. Stupik, J. H. Zhang, W. M. Reiff, D. S. Eggleston, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3529.
- ⁴⁾ ^{4a)} B. McCulloch, D. L. Ward, J. D. Woolins, C. H. Brubaker, Jr., *Organometallics* **4** (1985) 1425. — ^{4b)} M. O. Okoroafor, L. Shen, R. V. Honeychuck, C. H. Brubaker, Jr., *Organometallics* **7** (1988) 1297. — ^{4c)} R. V. Honeychuck, M. O. Okoroafor, L. Shen, C. H. Brubaker, Jr., *Organometallics* **5** (1986) 482. — ^{4d)} M. Sato, M. Sekino, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) C31. — ^{4e)} E. W. Abel, N. J. Long, K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Sik, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **367** (1989), 275.
- ⁵⁾ K. Sünkel, D. Motz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 939; K. Sünkel, D. Steiner, *Chem. Ber.* **122** (1989) 609.
- ⁶⁾ W. Beck, E. Lippmann, K. Noisternig, unveröffentlichte Ergebnisse; eine Zusammenfassung über die Chemie solcher ungesättigter kationischer Komplexe findet sich in: W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1405.
- ⁷⁾ *Organometallic Synth.* (R. B. King, J. J. Eisch, Eds.), Bd. 4, S. 100, Elsevier, Amsterdam 1988.
- ⁸⁾ Ein Überblick über die Koordinationschemie von Thioethern findet sich in: S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **81** (1981) 365.
- ⁹⁾ Abweichungen [pm]: C1: 0.7; C2: -0.7; C3: 0.5; C4: -0.1; C5: -0.4; S1: 10.1; S2: 0.2; S3: 2.5; S4: -0.5; S5: 0.9; Mo: 25.0.
- ¹⁰⁾ Kristallines **4** enthält ein Molekül Hexadeuterioacetone pro Formeleinheit im Kristallgitter.
- ¹¹⁾ Abweichungen [pm]: C11: 0.4; C12: 0.9; C13: -2.1; C14: 2.3; C15: -1.6; S11: -15.1; S12: -23.2; S13: -5.3; S14: -2.0; S15: -18.4; W1: -37.0; W2: 26.8.
- ¹²⁾ M. E. Peach, C. Burschka, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 2029.
- ¹³⁾ ^{13a)} *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. 3, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981; S. 1894. — ^{13b)} *ibid.*, S. 2020. — ^{13c)} H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **7** (1967) 427.
- ¹⁴⁾ 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-54394 der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for crystal structure determination*, Univ. of Cambridge, England 1976. — ^{15b)} G. M. Sheldrick, *SHELXTL 4.1, Program Package*, Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, U.S.A., 1984. — ^{15c)} *SHELXTL PLUS 3.4, Structure Solution and Refinement Package*, Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, U.S.A., 1988.

[395/89]