

Thiiran als Schwefelquelle für das 3c4e-Bindungssystem im Komplex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{S}$

Georg Beuter, Stefan Drobnik, Ingo-Peter Lorenz*[†] und Alfred Lubik

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 9. April 1992

Key Words: Thiirane / Sulfur bridge / Bonding system, 3c4e / Sulfanylium cations / Manganese complexes

Thiirane as Sulfur Source for the 3c4e Bonding System in the Complex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{S}$

Thiirane (**2**) is used as source for the directed formation of the symmetrically bridged complex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{S}$ (**3**) by its reaction with $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ (**1**). Compound **3** can be oxidized, protonated, or methylated to give the SO complex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SO}$ (**4**) or the SR^+ cations $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SR}^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) (**5**, **6**). Compounds **5** and **6** show an equilibrium between the open and closed form in solution

at room temperature. According to an X-ray structural analysis **3** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ and shows the open form **IIa** with a 3c4e bonding system which is isolobal to SO_2 , whereas the analogous rhenium complex has the isomeric closed form **IIb** with a metal–metal bond which is isolobal to thiirane.

Komplexverbindungen mit Ein- und Mehrfachbindungen zwischen substituentenfreien Chalkogen- und Übergangsmetall-Atomen in unterschiedlichen Komplexfragmenten waren Gegenstand zweier Aufsätze von Vahrenkamp und Herrmann^[1,2]. Schwefel und seine Homologen wirken in Übergangsmetall–Chalkogen-Komplexen als 2-, 4- und 6-Elektronen-Donoren. Beispiele sind Dimere des Typs $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}\}_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) mit jeweils 17- ($\text{M} = \text{Fe}$: **III**)^[3,4], 16- ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$: **IIa**)^[5] bzw. 15-VE-Komplexfragmenten ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$: **I**)^[6] und entsprechender struktureller Konsequenz (vgl. Schema 1).

Hilfe unterschiedlicher S-Quellen in geringer Ausbeute dargestellt und strukturell dem Isomer **IIb** zugeordnet^[8,9a,b]. Herberhold et al.^[9c] und auch wir^[10] nahmen aufgrund IR-spektroskopischer bzw. UV/Vis-spektroskopischer Befunde für **3** die Struktur **IIa** an. Es galt, diesen Widerspruch zu klären.

Schema 1

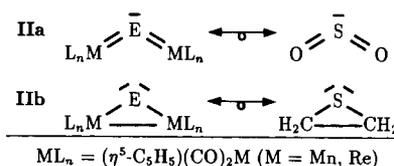
Gruppe	6	7	8
Strukturformel	$\text{L}_n\text{M}\equiv\text{E}\equiv\text{ML}_n$	$\text{L}_n\text{M}=\text{E}=\text{ML}_n$	$\text{L}_n\text{M}-\text{E}-\text{ML}_n$
Hybrid (E)	sp	sp ²	sp ³
Typ	I	IIa	III

$\text{ML}_n = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}$

Im Falle von Mangan und Rhenium kennt man neben Derivaten der offenen Form **IIa**^[5] auch solche der geschlossenen Form **IIb**^[7]; **IIa** ist isolobal zu SO_2 , **IIb** zu Thiiran (vgl. Schema 2). Bis 1986 war von den 16-VE-Komplexfragmenten $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) nur die Tellur-Verbindung $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Te}$ strukturell abgesichert, deren offene Struktur mit dem großen Ionenradius von Te erklärt werden konnte. Später kamen lückenlos alle analogen Rhenium-Komplexe hinzu, die aber ohne Ausnahme die geschlossene Form aufweisen.

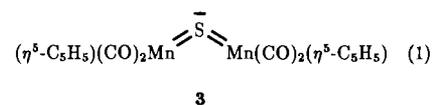
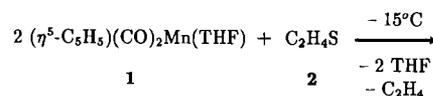
$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{S}$ (**3**) wurde erstmals von Fischer et al.^[8] schon 1964, später auch von anderen Autoren^[9] mit

Schema 2



Resultate und Diskussion

Der substitutionslabile Solvens-Komplex **1** wird mit Thiiran (**2**) als gezielter S-Quelle bei -15°C zum in Lösung äußerst luftempfindlichen, schwarzgrünen kristallinen **3** umgesetzt [Gl. (1)]. Die Bildung von **3** verläuft vermutlich über die Koordination von **2** an **1** zu einem instabilen Zwischenprodukt, das unter THF- und Ethen-Eliminierung sowie Anlagerung der Lewis-Säure $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}$ in **3** übergeht. Dies entspricht der Synthese des SO-Komplexes $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SO}$ mit Hilfe der SO-Quelle $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ ^[10,11]. Zusammensetzung und Struktur von **3** wurden durch Ele-



*†) Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, W-8000 München 2.

mentaranalyse, Massen-, ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, IR- und UV/Vis-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Das FD-Massenspektrum zeigt den Peak des Moleküliions bei $m/z = 384$. Im IR-Spektrum treten außer den C_5H_5 - und CO-Banden {KBr: $\tilde{\nu} = 2003\text{ cm}^{-1}$ sst, 1963 st, 1954 sst, 1932 m, 1913 s, 1907 s-m [$\nu(\text{CO})$]; Hexan: $\tilde{\nu} = 2016\text{ cm}^{-1}$ sst, 1964 sst, 1941 sh, 1928 s-m [$\nu(\text{CO})$]} zwei weitere Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 525$ und 496 cm^{-1} für die SMn_2 -Valenzschwingungen auf. Das ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen auch bei -40°C jeweils nur ein Singulett bei $\delta = 5.44$ und 93.53 für die Ring-Protonen bzw. -Kohlenstoff-Atome. Die tiefgrüne Farbe von **3** wird durch die sehr intensive ($\epsilon = 14200\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) Bande bei $\tilde{\nu} = 16720\text{ cm}^{-1}$ im UV/Vis-Spektrum ($^1\text{A}_1 - ^1\text{B}_2$ -Übergang im $4\pi\text{-SMn}_2$ -Gerüst, C_{2v} -Symmetrie) verursacht; beim tiefvioletten SO-Komplex **4** liegt sie bei $\tilde{\nu} = 18450\text{ cm}^{-1}$ ^[10,11].

Verbindung **3** enthält nach einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse den S-Liganden als 4e-Donor in symmetrischer Brückenposition (Abb. 1). Das S-Atom ist über zwei kurze Bindungen an die beiden Mn-Atome gebunden [Mn1–S1 215.3(2), Mn2–S1 214.8(2) pm]; sie sind naturgemäß etwas länger als im analogen SO-Komplex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SO}$ (**4**)^[10,11]. Der Bindungswinkel Mn1–S1–Mn2 beträgt $131.67(9)^\circ$, der Mn1...Mn2-Abstand von $392.3(8)\text{ pm}$ schließt eine bindende Wechselwirkung aus^[10–12], beide Werte sind vergleichbar mit denen von **4**^[10,11]. Die paarweise gegeneinander verdrehten CO-Liganden bilden einen Diederwinkel von 44.2° , der um 10° größer ist als der in **4**^[10,11].

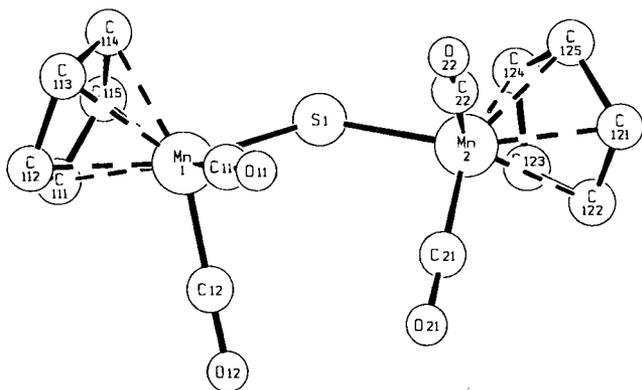
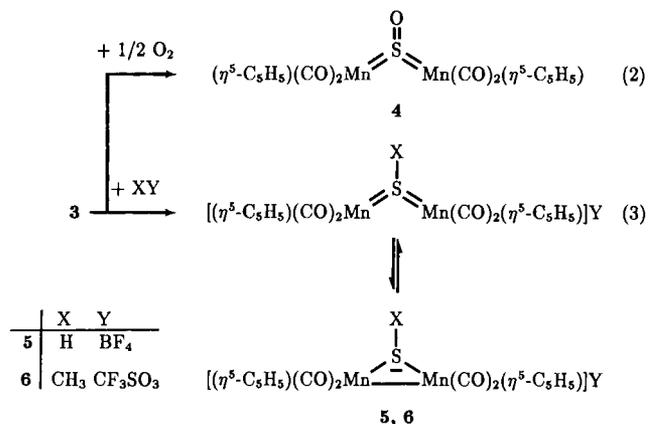


Abb. 1. Kristallstruktur von **3** mit ausgewählten Abständen [pm] und Winkeln [$^\circ$]: Mn1–S1 215.3(2), Mn2–S1 214.8(2), Mn1–C11 176.0(6), Mn1–C12 179.7(7), C11–O11 117.8(8), C12–O12 115.7(8); Mn1–S1–Mn2 131.67(9), S1–Mn1–C11 94.7(2), S1–Mn1–C12 94.4(3), Mn1–C11–O11 179.0(6), Mn1–C12–O12 179.3(7); die drei unabhängigen Moleküle von **3** zeigen innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Geometrie und Werte

In Gegenwart von Luftsauerstoff entsteht aus **3** gemäß Gl. (2) augenblicklich der violette SO-Komplex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SO}$ (**4**)^[10,11]. Verbindung **3** kann durch Umsetzung mit HBF_4 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ gemäß Gl. (3) zu den Salzen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SX}]^+\text{Y}^-$ protoniert [$\text{X} = \text{H}$; $\text{Y} = \text{BF}_4$ (**5**)] bzw. methyliert [$\text{X} = \text{CH}_3$; $\text{Y} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ (**6**)] werden^[13]. Der SO-Komplex **4** wurde aufgrund der litera-

turbekanntenen analytischen und spektroskopischen Daten charakterisiert^[10,11]. Die spektroskopischen Daten der Salze **5** und **6** sind vergleichbar mit denen der von Huttner et al. auf andere Weise dargestellten Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SR}]^+\text{Y}^-$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$)^[14–16]; sie sind im Experimentellen Teil aufgeführt. Das S-ständige Proton von **5** wird NMR-spektroskopisch nicht detektiert. Die bei Raumtemp. aufgenommenen UV/Vis-Spektren der beiden Kationen **5**, **6** weisen jeweils zwei sehr intensive Absorptionsbanden auf, sie liegen bei $\tilde{\nu} = 16500$ und 24300 cm^{-1} (**5**) bzw. 17700 und 23900 cm^{-1} (**6**). Sie ähneln sehr stark denen der kationischen Selen-Derivate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SePh}]^+$, für die Huttner et al.^[14,15] das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen der *offenen* (isolobal zum Allyl-Anion) und *geschlossenen* (isolobal zum Cyclopropyl-Anion) Form – analog zu **IIa**, **b** – nachgewiesen haben. Demnach liegen **5** und **6** bei Raumtemp. in Lösung ebenfalls in diesen valenztautomeren Formen nebeneinander vor. Unser Weg über die elektrophile Addition von X^+ ($\text{X} = \text{H, Me}$) an μ_2 -Schwefel-Komplexe erweist sich damit als neuer Zugang zu den Kationen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{ER}]^+$ ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$)^[14–16].



Aufgrund der nunmehr komplett vorliegenden Serie isomere Komplexe $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M})_2\text{E}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{E} = \text{S, Se, Te}$) lassen sich die Mangan-Komplexe als Organometall-Analoga von Schwefeldioxid, die Rhenium-Komplexe dagegen als solche von Thiiran betrachten; dies läßt sich mit den Ionenradien von M und E und der Tendenz zur Ausbildung von $\text{M}-\text{M}$ -Bindungen beider Elemente korrelieren. Eine einfache und eindeutige *metallabhängige* Zuordnung ist bei den analogen Komplexen mit den isoelektronischen und isosteren ER^- ($\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$)^[17] und ER^+ -Baueinheiten ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$)^[14–16] dagegen nicht möglich. Während sich die neutralen ER -Komplexe bis auf eine Ausnahme^[18] in die *offene* Form fügen, kennt man bei den kationischen ER -Komplexen *Chalkogen- und Substituentenabhängig* beide valenztautomeren Formen, die zudem in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht^[14,15] vorliegen können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, e.V., Fonds der Chemischen Industrie, sind wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet;

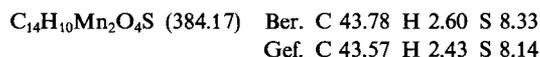
Thiiran als Schwefelquelle für das 3z4e-Bindungssystem im Komplex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{S}$

Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung des Diffraktometers.

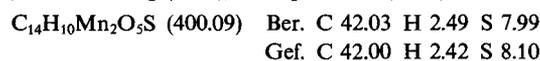
Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen erfolgten unter peinlichstem Luftaustausch unter Argon in getrockneten und Argon-gesättigten Solventien. $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurde nach Lit.^[19] dargestellt, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$, HBF_4 und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ wurden käuflich (Fa. Fluka) erworben. — MS: Varian MAT 711 A. — IR: Bruker IFS 48 mit Rechner Aspect 1000. — ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80.13 MHz bzw. 20.14 MHz), interner Standard TMS. — UV/Vis: Shimadzu UV 2100. — Elementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo-Erba, Modell 1104. — Kristallstruktur: Automatisiertes Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft (Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung).

1. μ -Schwefelbis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan(I)] (3): Eine Lösung von 857 mg (4.20 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in 330 ml THF wird nach ca. 3stdg. Bestrahlen in einer Photolyseapparatur bei -15°C mit 0.125 ml (2.18 mmol) **2** versetzt und 1 h gerührt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wird weitere 4 h gerührt, wobei die tiefrote Farbe der Lösung allmählich nach Grün umschlägt. Nach vollständigem Entfernen des Solvens i. Vak. wird der grüne Rückstand in 10 ml Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1) suspendiert und filtriert; die tiefgrüne Lösung wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel; 400×25 mm), wobei nach einer gelben, violetten und olivfarbenen Zone **3** als tiefgrüne letzte Zone eluiert, das Solvens i. Vak. entfernt und das Produkt i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 269 mg (33%), Schmp. 98°C (Zers.).

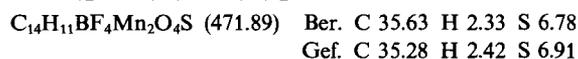


2. (μ , η^1 -S)-Schwefelmonoxidbis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan(I)] (4): Durch die grüne Lösung von 192 mg (0.50 mmol) **3** in 40 ml CH_2Cl_2 wird 30 min ein schwacher, über CaCl_2 getrockneter Druckluftstrom geleitet, wobei sich die Farbe allmählich über Blau nach Violett ändert. Nach dem Abtrennen von Unlöslichem wird das Filtrat bis zur Trockene eingengt, wobei **4** analysenrein anfällt; Ausb. 180 mg (90%), Schmp. 141°C (Zers.).



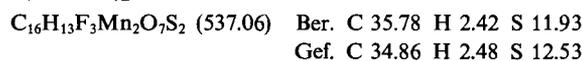
3. Protonierung und Methylierung von **3** zu **5** bzw. **6**. — Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von **3** in 15 ml Diethylether wird bei -20°C mit 0.3 ml Reagenzlösung versetzt und 24 h bei -20°C gerührt. Der grüngelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Petroläther (Siedebereich $30-50^\circ\text{C}$) bei -20°C gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet.

a) Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan(I)]sulfanylium-tetrafluoroborat (**5**): Ansatz: 278 mg (0.72 mmol) **3** und 0.30 ml $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (54proz.; 2.19 mmol HBF_4); Ausb. 215 mg (63%), Schmp. 78°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2018 \text{ cm}^{-1}$ s, 1998 m, 1960 m, 1932 s [$\nu(\text{CO})$]. — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 4.45$ (s, C_5H_5). — FAB-MS: m/z (%) = 385 (32) [$\text{M}^+ - \text{BF}_4$], 384 (29) [$\text{M}^+ - \text{HBF}_4$], 357 (16), 329 (16), 272 (4) [$\text{M}^+ - \text{BF}_4 - n\text{CO}$ ($n = 1, 2, 4$)], 356 (16), 328 (37) [$\text{M}^+ - \text{HBF}_4 - n\text{CO}$ ($n = 1, 2$)].



b) Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan(I)]methylsulfanylium-trifluormethylsulfonat (**6**): Ansatz: 338 mg (0.88 mmol) **3** und 0.30 ml (2.73 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$; Ausb. 400 mg (88%), Schmp. 147°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2020 \text{ cm}^{-1}$ m, 2000 s, 1975 m, 1927 m [$\nu(\text{CO})$]. — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 5.59$ (s, C_5H_5), 2.39

(s, CH_3). — FAB-MS: m/z (%) = 399 (100) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3$], 384 (4) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$], 371 (4), 343 (21) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3 - n\text{CO}$ ($n = 1, 2$)].



Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter B_{eq} ($\cdot 10^4$) [pm^2] der Atome in **3**; $B_{\text{eq}} = 4/3[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cdot \cos \gamma + B_{13}ac \cdot \cos \beta + B_{23}bc \cdot \cos \alpha]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	B_{eq}
Mn1	0.35408(9)	0.67457(7)	0.77741(5)	2.65(2)
Mn2	0.33053(9)	0.34650(7)	0.78457(5)	2.56(2)
Mn3	0.20173(9)	1.27404(7)	1.10458(5)	2.64(2)
Mn4	0.18999(9)	0.94673(7)	1.10193(5)	2.67(2)
Mn5	0.23000(9)	0.37215(7)	0.47792(5)	2.39(2)
Mn6	0.22591(9)	0.04584(7)	0.45178(5)	2.57(2)
S1	0.2707(2)	0.5275(1)	0.76068(8)	2.66(3)
S2	0.1071(2)	1.1286(1)	1.10785(9)	2.92(3)
S3	0.3140(2)	0.1943(1)	0.45391(8)	2.63(3)
O11	0.6152(5)	0.5427(4)	0.7609(3)	5.0(1)
O12	0.3506(7)	0.6368(5)	0.9428(3)	7.3(2)
O21	0.4824(5)	0.3769(5)	0.9058(3)	5.3(1)
O22	0.5740(5)	0.3177(4)	0.6878(3)	5.7(1)
O31	0.3105(5)	1.1947(4)	1.2463(3)	5.3(1)
O32	0.4404(5)	1.1655(5)	1.0172(3)	5.6(1)
O41	0.3151(5)	0.9736(5)	0.9475(3)	4.8(1)
O42	0.4300(4)	0.9610(4)	1.1596(3)	4.7(1)
O51	0.0694(5)	0.3972(4)	0.3520(3)	4.9(1)
O52	0.0137(4)	0.3220(4)	0.5813(3)	4.0(1)
O61	0.1331(5)	0.0555(4)	0.6150(3)	5.1(1)
O62	-0.0230(5)	0.1790(4)	0.4222(3)	4.6(1)
C11	0.5107(6)	0.5960(5)	0.7669(4)	3.4(1)
C12	0.3513(8)	0.6521(6)	0.8781(4)	4.3(2)
C21	0.4202(6)	0.3647(5)	0.8592(4)	3.4(1)
C22	0.4771(7)	0.3302(5)	0.7248(4)	3.5(2)
C31	0.2694(7)	1.2254(5)	1.1901(4)	3.5(1)
C32	0.3464(7)	1.2076(5)	1.0520(4)	3.5(2)
C41	0.2692(6)	0.9626(5)	1.0084(4)	3.2(1)
C42	0.3357(7)	0.9560(5)	1.1377(4)	3.3(1)
C51	0.1327(6)	0.3870(5)	0.4013(4)	3.2(1)
C52	0.0995(6)	0.3423(5)	0.5408(3)	2.8(1)
C61	0.1688(6)	0.0516(5)	0.5515(4)	3.2(1)
C62	0.0764(6)	0.1266(5)	0.4336(3)	3.1(1)
C111	0.2425(7)	0.8438(6)	0.7946(4)	4.4(2)
C112	0.3678(7)	0.8527(5)	0.7693(4)	4.1(2)
C113	0.3978(8)	0.8040(6)	0.6963(4)	4.4(2)
C114	0.2884(8)	0.7674(6)	0.6771(4)	4.4(2)
C115	0.1931(7)	0.7944(6)	0.7384(4)	4.4(2)
C121	0.3103(8)	1.1702(6)	0.7815(5)	5.5(2)
C122	0.2426(8)	0.2193(6)	0.8458(4)	5.3(2)
C123	0.1471(7)	0.3093(6)	0.8248(4)	4.4(2)
C124	0.1556(7)	0.3148(5)	0.7479(4)	3.9(2)
C125	0.2539(7)	0.2320(6)	0.7191(5)	5.2(2)
C231	0.1706(7)	1.4168(6)	1.0263(4)	4.1(2)
C232	0.2196(7)	1.4518(5)	1.0877(4)	4.3(2)
C233	0.1362(8)	1.4431(6)	1.1495(4)	4.8(2)
C234	0.0336(7)	1.4031(6)	1.1296(5)	5.5(2)
C235	0.0552(7)	1.3872(6)	1.0502(5)	4.8(2)
C241	0.1532(8)	0.8105(6)	1.1793(4)	4.7(2)
C242	0.1892(7)	0.7648(5)	1.1077(4)	4.3(2)
C243	0.1001(7)	0.8184(6)	1.0619(4)	4.9(2)
C244	0.0084(7)	0.9879(6)	1.1048(5)	4.6(2)
C245	0.0409(7)	0.8925(6)	1.1787(5)	4.7(2)
C351	0.3993(7)	0.4392(6)	0.4412(4)	4.1(2)
C352	0.2929(7)	0.5288(5)	0.4391(4)	3.9(2)
C353	0.2307(7)	0.5455(5)	0.5112(4)	3.7(2)
C354	0.3004(7)	0.4643(6)	0.5603(4)	3.9(2)
C355	0.4041(7)	0.4008(5)	0.5156(4)	4.0(2)
C361	0.2935(8)	-0.1358(6)	0.4605(4)	4.8(2)
C362	0.2078(8)	-0.1168(6)	0.4075(5)	4.8(2)
C363	0.2580(8)	-0.0493(6)	0.3483(4)	4.5(2)
C364	0.3721(7)	-0.0311(6)	0.3638(4)	4.0(2)
C365	0.3971(7)	-0.0854(6)	0.4334(4)	4.6(2)

4. *Kristallstruktur von 3*^[20]: Ein Einkristallplättchen der Größe $0.3 \times 0.2 \times 0.2$ mm wurde aus Hexan/Dichlormethan durch Abkühlen auf -40°C erhalten und mit dem Gerät CAD 4 bei -50°C vermessen. Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{S}$; Molmasse: 384.17 g/mol; Kristallsystem triklin; Raumgruppe: $P\bar{1}$ (Nr. 2); $Z = 6$; $a = 1179.4(2)$, $b = 1776.9(3)$, $c = 1084.5(3)$ pm; $\alpha = 96.91(2)$, $\beta = 101.35(3)$, $\gamma = 87.84(1)^\circ$; $V = 2211.9 \cdot 10^6$ pm³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.730$ g/cm³; $\theta = 4-25^\circ$; $\mu = 17.91$ cm⁻¹; $F(000) = 1152$; 6887 Reflexe gemessen; LP-Korrektur; Absorptionskorrektur: DIFABS^[21] (min/max Transmission: 0.810/1.137); Direkte Methoden; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate; Verfeinerung [5416 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$] der Lagen von Mn-, S-, O- und Carbonyl-C-Atome mit anisotropen Temperaturparametern, Lagen von Cyclopentadienyl-C-Atomen isotrop; Lagen von H-Atomen wurden berechnet und mit festen Temperaturparametern in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen: GOF = 2.18; $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$; 568 Parameter; Restelektronendichte: $0.75 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³; $R_1 = 0.038$; $R_2 = 0.050$. Tab. 1 enthält die Lage- und Temperaturparameter; alle Rechnungen erfolgten mit SHELX-86^[22], die graphische Darstellung von 3 mit SCHAKAL^[23].

^[1] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 363–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 322–329.

^[2] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57–77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56–77.

^[3] M. A. El-Hinnawi, A. A. Aruffo, B. D. Sanfarsiero, D. R. McAlister, V. Schomaker, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1585–1590.

^[4] Den Sulfan-Typ III bilden auch die 17-VE-Komplexfragmente $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$): W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 221–232; M. Herberhold, W. Jellen, H. H. Murray, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 65–70; M. A. El-Hinnawi, A. K. El-Quaseer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 393–404.

^[5] W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.* **1984**, 686–687.

^[6] T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3543–3548 und Lit.^[2] (Literaturhinweise [94–98]).

^[7] M. Herberhold, D. Reiner, K. Ackermann, U. Thewalt, T. Debaerdemacker, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39B*, 1199–1205; M. Herberhold, B. Schmidkonz, U. Thewalt, A. Razavi, H. Schöllhorn, W. A. Herrmann, C. Hecht, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 213–221; W. A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, H. J. Kneuper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 158–160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 132–139.

^[8] E. O. Fischer, R. J. J. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse; R. J. J. Schneider, Dissertation, Technische Universität München, **1968**.

^[9] ^[9a] M. Höfler, A. Baitz, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3147–3150. — ^[9b] M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1980**, *35B*, 1281–1285. — ^[9c] M. Herberhold, B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 301–320.

^[10] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 121–138.

^[11] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 234–235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 228–229.

^[12] Mn–Mn-Bindungen sind kürzer als 320 pm; vgl.: I. A. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1979**, *34B*, 1345–1346.

^[13] S. Drobnik, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **1991**; A. Lubik, Staatsexamensarbeit, Universität Tübingen, **1990**.

^[14] P. Lau, H. Braunwarth, G. Huttner, D. Günauer, K. Evertz, W. Imhoff, C. Emmerich, L. Zsolnai, *Organometallics* **1991**, *10*, 3861–3873.

^[15] P. Lau, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *56*, 719–728; H. Braunwarth, F. Ettl, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 281–288.

^[16] G. Huttner, S. Schuler, L. Zsolnai, M. Gottlieb, H. Braunwarth, M. Minelli, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, C4–C6; H. Braunwarth, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 731–732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 698–699.

^[17] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 585–596.

^[18] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker, D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8211–8218.

^[19] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Auflage, F. Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, S. 1866.

^[20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55818, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[21] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1983**, *A39*, 158–166.

^[22] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Fortran Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen, **1986**.

^[23] E. Keller, *SCHAKAL*, Universität Freiburg, **1990**.

[165/92]

CAS-Registry-Nummern

2: 420-12-2 / 3: 142294-18-6 / 4: 61111-79-3 / 5: 142294-20-0 / 6: 142294-22-2 / $\text{CpMn}(\text{CO})_3$: 12079-65-1