

**Preliminary communication**

---

**ÜBERGANGSMETALL–HETEROALLEN-KOMPLEXE**

**XIV \*. SYNTHESE UND STRUKTUR VON  $\mu$ -DI-t-BUTYLTHIOKETEN-  
 BIS(DICARBONYLCYCLOPENTADIENYL-MANGAN)**

DETLEV WORMSBÄCHER, FRANK EDELMANN und ULRICH BEHRENS \*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,  
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 8. Juli 1986)

**Summary**

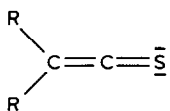
The reaction of di-t-butylthioketene  $[R_2C=C=S]$  with  $[Mn(CO)_2(THF)(C_5H_5)]$  leads to the dinuclear complex  $\{\mu(R_2C=C=S)[Mn(CO)_2(C_5H_5)]_2\}$  in low yield, which was structurally characterized by an X-ray analysis.

---

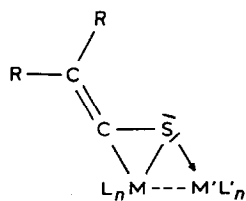
Die stabilen Thioketene **1** reagieren mit Übergangsmetall-Ligand-Fragmenten  $ML_n$  häufig zu zweikernigen Komplexen des Typs **2**, die einen verbrückenden Thioketenliganden besitzen [1–5]. Dabei erfolgt die Verbrückung in der Weise, dass ein Fragment  $ML_n$  eine  $\eta^2(C,S)$ -Koordination, das zweite Fragment  $M'L'_n$  nur eine  $\eta^1(S)$ -Koordination zum Thioketenliganden ausbildet.

Durch Umsetzung von Di-t-butylthioketen mit photochemisch erzeugtem  $[Mn(CO)_2(THF)(C_5H_5)]$  gelang es uns nun, in geringer Ausbeute einen zweikernigen Mangankomplex **3** zu erzeugen, in dem der verbrückende Thioketenligand erstmals nur über die beiden freien Elektronenpaare am Schwefel koordiniert. Der zweikernige Komplex **3** weist damit eine allenartige Struktur auf; die t-Butyl- und  $(C_5H_5)Mn(CO)_2$ -Gruppen an den Molekülenden liegen in senkrecht aufeinander stehenden Ebenen. Die Struktur von **3** wurde röntgenographisch bestimmt.

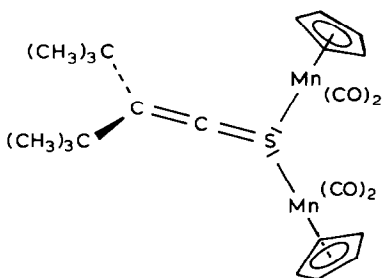
\* Teil XIII siehe Ref. 1.



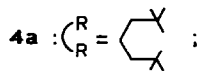
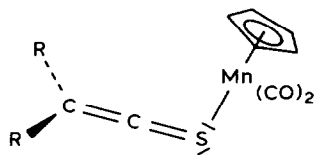
(1)



(2)



(3)



Im IR-Spektrum (n-Hexan) beobachtet man für die beiden chemisch äquivalenten (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>-Gruppen zwei  $\nu$ (CO)-Banden bei 2010 und 1958 cm<sup>-1</sup>. Damit treten die  $\nu$ (CO)-Schwingungen bei deutlich höheren Wellenzahlen auf (57 cm<sup>-1</sup>) als im einkernigen Mangankomplex **4b** [6]. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) zeigt ein Singulett bei 4.91 ppm (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ring) und bei 1.25 ppm (<sup>t</sup>Bu-Gruppen). Im Vergleich zu Komplex **4b** wird eine Verschiebung der Resonanz des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rings um 0.38 ppm zu tieferem Feld beobachtet.

#### Röntgenographische Untersuchungen [10]

Einkristalle von **3** wurden durch Abkühlung einer gesättigten Lösung der Substanz in Pentan erhalten (kleine dunkelrote Quader).

**Kristalldaten.** C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S; rhombisch, Raumgruppe *Pbca*; *a* 993.3(4), *b* 1794.7(13), *c* 2795.3(19) pm, *V* 4983 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; *Z* = 8; *d*(ber.) 1.393 g cm<sup>-3</sup>; lin. Absorptionskoeff.  $\mu$ (Mo-K <sub>$\alpha$</sub> ) 10.5 cm<sup>-1</sup>; Kristallgröße 0.3 × 0.2 × 0.15 mm<sup>3</sup>.

Auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer wurden bis  $\theta \leq 25^\circ$  2177 symmetrieunabhängige, signifikante Reflexe [ $F \geq 4\sigma(F)$ , Mo-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan] registriert. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (MULTAN) [7] und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (SHELX [8] (Einheitsgewichte, *R* = 0.058, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe als starre Gruppe verfeinert (C–C 142 pm), H-Atome berechnet (C–H 95 pm)).

Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls mit Angabe der wichtigsten Abstände und Winkel. Der Komplex **3** weist eine allenartige Struktur auf. Der Winkel zwischen den Ebenen der Atome Mn(1), S, Mn(2) und C(16), C(17), C(21) beträgt 86.8°. Das Heterokumulensystem ist wie in den freien Thioketenen und in den Thioketen-S-oxiden [9] linear gebaut. Am Schwefel werden Winkel gefunden, die mit einer *sp*<sup>2</sup>-Hybridisierung an diesem Atom in Einklang sind. Ansonsten werden praktisch die gleichen Bindungslängen wie im einkernigen Komplex **4a** beobachtet [6].

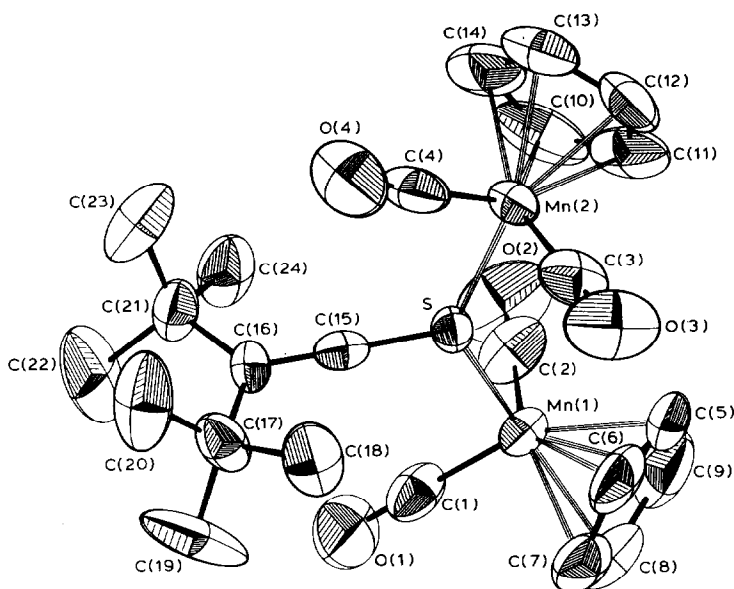


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von **3**. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ): Mn(1)–S 222.4(2), Mn(2)–S 223.8(2), Mn–C(Cp) 214.3(7) \*, Mn–CO 176.0(6) \*, Mn(1) Mn(2) 404.0(2), S–C(15) 158.1(8), C(15)–C(16) 129.7(11), C(16)–C(17/21) 156.6(9) \*, C–CH<sub>3</sub> 152.3(8) \*, C–O 116.4(8) \*; Mn(1)–S–Mn(2) 129.7(1), Mn(1)–S–C(15) 115.7(3), Mn(2)–S–C(15) 114.6(3), S–C(15)–C(16) 179.1(7), C(15)–C(16)–C(17) 118.0(7), C(15)–C(16)–C(21) 117.2(7), C(17)–C(16)–C(21) 124.8(7) [\* = Mittelwert].

### Experimenteller Teil

Unter N<sub>2</sub>-Schutz wird eine Lösung von 1.2 g (5.9 mmol) [Mn(CO)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] in 150 ml THF in einer Umlaufapparatur 8 h lang bestrahlt (125 W, Hg-Hochdrucklampe).

Anschließend gibt man zu der roten Lösung 1.0 g (5.8 mmol) Di-*t*-butylthioketen und rührt über Nacht bei 20°C. Das Lösungsmittel wird im Vak. abgezogen, der Rückstand in Toluol/Hexan (1/1) aufgenommen und an 20 cm Kieselgel chromatographiert. Mit *n*-Hexan wird zunächst wenig unumgesetztes Thioketen und nachfolgend der einkernige Komplex **4b** als langgestreckte rote Zone eluiert. Mit Toluol/Hexan (1/1) lässt sich anschließend eine schmale blaue Zone und eine weitere schmale rote Zone eluieren, die den zweikernigen Komplex **3** enthält. Er wird aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Rote Kristalle, Ausb. 50 mg (2%), Fp. 60°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 54.91; H, 5.48. C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (522.5) ber.: C, 55.18; H, 5.40%. IR(KBr):  $\nu$ (CO) 1992, 1955 cm<sup>-1</sup>.

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel.

### Literatur

- 1 R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, (1986) im Druck.
- 2 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem., Ber.*, 114 (1981) 153.

- 3 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1481; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 156.
- 4 D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 93.
- 5 H. Umland, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 353.
- 6 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1332.
- 7 P. Main, MULTAN 80, Dep. of Physics, University of York, York, England.
- 8 G. Sheldrick, SHELX: Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1975.
- 9 E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2698.
- 10 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51979, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.