

SCHWEFELMONOXID ALS BRÜCKENLIGAND IN ZWEI- UND DREIKERN-KOMPLEXEN VON MANGAN UND EISEN

INGO-PETER LORENZ*, JOHANNES MESSELHÄUSER, WOLFGANG HILLER
 und MICHAEL CONRAD

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 D-7400 Tübingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Juni 1986)

Summary

Sulfur monoxide can be incorporated into polynuclear complexes as a bridging ligand by three different methods. The manganese complex $[(C_6H_5)_3P(CO)_4Mn]_2SO$ (**1**) is found by nucleophilic substitution at the sulfur atom of $SOCl_2$ by the hydrido complex $(C_6H_5)_3P(CO)_4MnH$. **1** can be oxidized to the corresponding SO_2 complex **2**, which can also be obtained from $(C_6H_5)_3P(CO)_4MnH$ by reaction with SO_2Cl_2 . SO-transfer reaction occurs by fragmentation of thiirane-S-oxide, C_2H_4SO , in the presence of $\eta^5-C_5H_5(CO)_2MnL$ ($L = CO, thf$) yielding the dimeric manganese compound $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2SO$ (**3**). According to X-ray structure analysis, the SO ligand in **3** acts as a 4-electron donor oriented in a symmetrical bridge position; the four atoms of the central $SOMn_2$ skeleton lie exactly in a plane. **3** is also obtained by directed oxidation of the bridging sulfur of $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2S$ (**4**) by atmospheric oxygen; reaction of $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2thf$ with thiirane as a novel source of sulfur yields **4**. However, only one sulfur bridge in $Fe_3(CO)_9S_2$ (**5**) is oxidized by *m*-CIPBA to give the SO cluster $Fe_3(CO)_9S(SO)$ (**6**). The different bridge positions of the SO ligand are occupied by the various bonding systems 3c–2e (in **1**), 3c–4e (in **3**) and 4c–4e (in **6**); thus the SO complexes **1**, **3** and **6** are the isolobal organometallic derivatives of sulfoxides (**1**) sulfur trioxide (**3**) and sulfones (**6**).

Zusammenfassung

Schwefelmonoxid kann als Brückenligand in Mehrkern-Komplexen nach drei unterschiedlichen Methoden eingebaut werden. Der Mangan-Komplex $[(C_6H_5)_3P(CO)_4Mn]_2SO$ (**1**) entsteht durch nukleophile Substitution am Schwefel von $SOCl_2$ mit dem Hydrido-Komplex $(C_6H_5)_3P(CO)_4MnH$. **1** lässt sich zum SO_2 -Komplex **2** oxidieren, der auch direkt aus $(C_6H_5)_3P(CO)_4MnH$ durch Umsetzung mit SO_2Cl_2 zugänglich ist. Durch Fragmentierung von Thiiran-S-oxid, C_2H_4SO , in Gegenwart von $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2L$ ($L = CO, thf$) erfolgt SO-

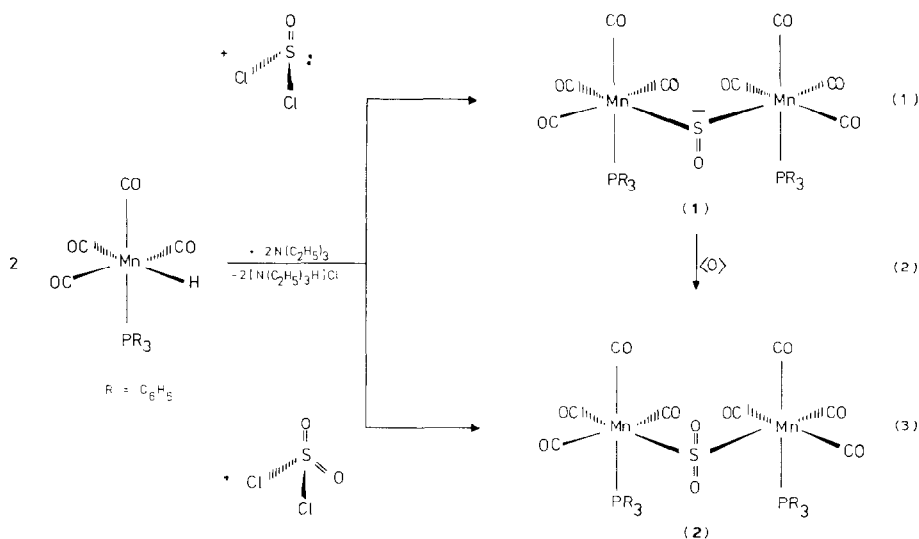
Übertragung unter Bildung der dimeren Manganverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SO}]$ (**3**), die nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse den SO-Liganden als 4e-Donor in symmetrischer Brückenposition enthält; die vier Atome des zentralen Bindungsgerüsts SOMn_2 liegen exakt in einer Ebene. **3** entsteht auch bei der gezielten Oxidation der Schwefelbrücke von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{S}$ (**4**) mit Luftsauerstoff; **4** erhält man bei der Umsetzung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{thf}$ mit Thiiran, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$, als neuartiger Schwefelquelle. Mit *m*-Chlorperbenzoesäure (= *m*-CIPBS) lässt sich nur eine Sulfidbrücke von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ (**5**) zum SO-Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}(\text{SO})$ (**6**) oxidieren. Die unterschiedlichen Brückenpositionen des SO-Liganden variieren zwischen den 3z-2e- (in **1**), 3z-4e- (in **3**) und 4z-4e-Bindungssystemen (in **6**); die SO-Komplexe **1**, **3** und **6** leiten sich aufgrund von Isolobalbeziehungen als Organometallderivate von Sulfoxiden (**1**), Schwefeltrioxid (**3**) und Sulfonen (**6**) ab.

Einleitung

Schwefelmonoxid ist in freiem Zustand äusserst instabil. MO-Betrachtungen zufolge besitzt SO mit CS vergleichbare Ligandeneigenschaften, sodass die Komplexstabilisierung von SO möglich ist und vielfältige Ligandenfunktionen zu erwarten sind. Die Existenz von Komplexen mit terminal S-gebundenem Schwefelmonoxid wurde schon vor 10 Jahren beschrieben [1-3], aber erst kürzlich bestätigt [4,5]. Schon genauso lang wird SO als Brückenligand zwischen zwei Metallatomen in $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SO}$ ($\mu\text{-SO}$ bzw. alternativ $\mu\text{-S}$, $\mu\text{-O}$) diskutiert [6]; die ersten eindeutig charakterisierten Verbindungen dieses Typs haben wir [7] bzw. Bianchini et al. [8] kürzlich dargestellt. Beispiele für Schwefelmonoxid als Brückenligand zwischen 3 Metallatomen ($\mu_3\text{-SO}$) wurden ebenfalls erst vor kurzem bekannt [9-13]; die Bevorzugung verbrückter SO-Komplexe ist offensichtlich. Wir berichten im folgenden über unsere Untersuchungen zur Synthese und Struktur dieser Verbindungsklasse mit Schwefelmonoxid in drei unterschiedlichen Brückenpositionen sowie deren Unterscheidung nach Mehrzentren-2- bzw. 4-Elektronen-Bindungssystemen und Isolobalbeziehungen.

Präparative Ergebnisse

In Analogie zur erfolgreichen Umsetzung des Dihydrido-Komplexes $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_2(\text{CO})_2\text{FeH}_2$ mit Thionylchlorid zum SO-Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SO})$ [5] mit terminaler gewinkelter Thionylfunktion wurde der phosphansubstituierte Hydrido-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnH}$ im exakt 2/1-stöchiometrischen Verhältnis mit SOCl_2 in Gegenwart von überschüssigem Triethylamin in Petrolether umgesetzt. Im Niederschlag findet sich der SO-Komplex **1** gemeinsam mit dem Ammoniumsalz $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Cl}$, das durch Extraktion mit Wasser ohne Zersetzung von **1** leicht abgetrennt werden kann; die Ausbeute beträgt ca. 60% (Gl. 1, Schema 1). Nach dem Umkristallisieren in $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ bildet **1** ockergelbe, äusserst luftempfindliche Kristalle, die sich in Lösung langsam mit *m*-CIPBS leicht zum analogen SO_2 -Komplex **2** oxidieren lassen (Gl. 2, Schema 1). Diese leichte Oxidierbarkeit von terminal und gewinkelt koordinierten SO-Liganden ist bekannt [4,5] und wird auf das freie Elektronenpaar am Schwefel zurückgeführt, ein erster Hinweis auf

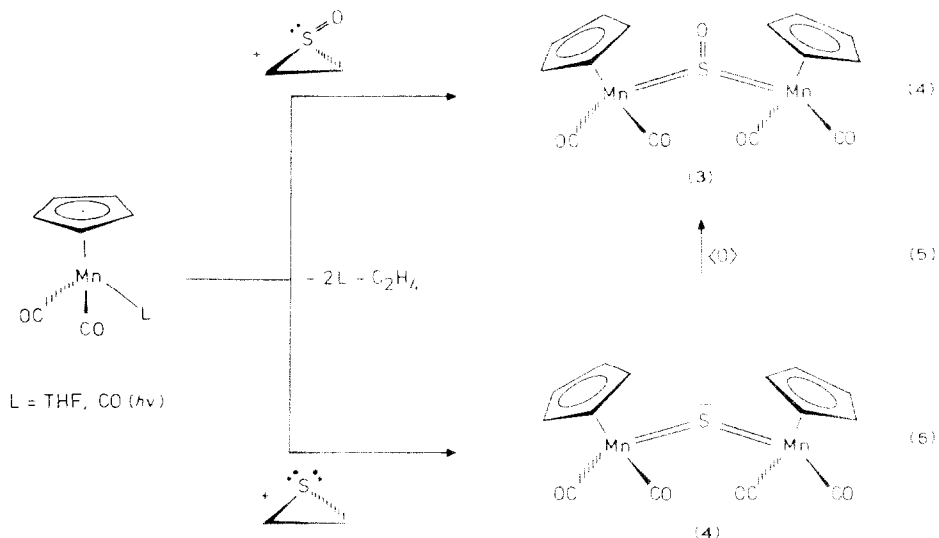


SCHEMA 1

eine neuartige SO-Brückenposition in **1** ohne Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Schwefel ($3z-2e$ -System). Auch aus Gründen des Elektronenhaushalts fungiert die SO-Brücke bezüglich der Manganzentren als jeweils Einelektronen-Donator. Bei der analogen Umsetzung des Metallats $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{Mn}]$ mit SOCl_2 treten komplizierte Redoxvorgänge auf, es lässt sich kein SO-Komplex nachweisen. Sie ähnelt damit der schon früher berichteten Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ mit SOCl_2 [5]. Offensichtlich eignen sich die weniger reaktiven Hydride besser zur nukleophilen Substitution am Schwefel von SOCl_2 als die entsprechenden oxidationsempfindlichen Metallate. Dass Thionylchlorid als allgemein anwendbare SO-Quelle fungieren kann, ist durch mehrere Beispiele beim Aufbau von homocyclischen Schwefeloxiden [14], organischen Sulfinen [15,16] und SO-Komplexen [5] gezeigt worden.

Die bemerkenswerte Stabilität der SO_2 -Verbindung **2** veranlasste uns, ihre Synthese ebenfalls aus dem Hydrido-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnH}$ und Sulfurylchlorid zu versuchen. Dass sich SO_2Cl_2 als SO_2 -Quelle für SO_2 -Komplexe durch Umsetzung mit Hydrido-Komplexen eignet, war vor kurzem durch die von uns entsprechend durchgeführte Synthese von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SO}_2)$ erstmals gezeigt worden [5]. Tatsächlich entsteht auch im vorliegenden Fall bei der 2/1-stöchiometrischen Umsetzung von Hydrid und SO_2Cl_2 in Gegenwart von Triethylamin der SO_2 -Komplex **2** in Form gelber Kristallnadeln in guter Ausbeute (Gl. 3, Schema 1). **2** ist isoelektronisch zu den dimeren SO_2 -Komplexen $\{[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{SO}_2\}^{2-}$ [17] bzw. $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SO}_2$ [18]; von letzterem ist die Molekülstruktur bekannt [18], weshalb auch für **2** ein völlig analoger Strukturvorschlag ohne Mn-Mn-Bindungen und mit fast ungestört sp^3 -hybridisiertem Schwefel resultiert.

Als weitere Methode zur Synthese von SO-Komplexen bietet sich die Eliminierungsreaktion von Schwefelmonoxid aus Thiiran-S-oxiden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen an, ohne dass freies SO als Intermediat auftritt. Koordinationsverbindungen von $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ waren bisher nicht be-

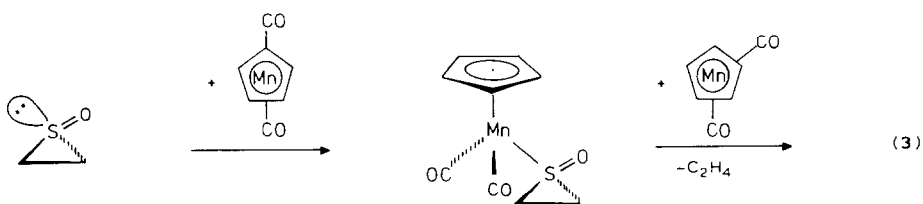


SCHEMA 2

kannt, sondern nur postuliert worden [4,7]. Vor kurzem konnten wir mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO})$ stabile Addukte von $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ am d^{10} -System von Platin(0) erstmals nachweisen [19]. Weniger stabile Thiiran-S-oxid-Addukte liegen inzwischen in Form der Salze $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{AlCl}_4, \text{PF}_6$) vor [20]. Die Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ mit dem substitutionslabilen Solvens-Komplex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{thf}$ liefert neben viel unlöslichem CO-freiem Material in ca. 15% Ausbeute den besonders in Lösung licht- und luftempfindlichen, tiefvioletten kristallinen SO-Komplex $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SO}$ (**3**). Wird die gleiche Reaktion in einem inerten, nicht lewisbasischen Solvens wie Hexan durchgeführt, so bildet sich **3** mit ca. 30% Ausbeute (Gl. 4, Schema 2). **3** löst sich gut in den üblichen org. Solvenzien; bei Oxidationsversuchen mit Luftsauerstoff bzw. mit *m*-CIPBS entsteht nicht der denkbare dimere SO_2 -Komplex $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SO}_2$. Schenk et al. [4b] bzw. Herberhold et al. [21] haben als schützendes Komplexfragment $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ bzw. $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$) verwendet und durch die Isolierung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SO}$ unsere Ergebnisse [7] bestätigt.

Wir vermuten auch im vorliegenden Fall primäre Koordination der Lewisbase $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ an die metallorganische Lewisäure $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ unter Bildung des instabilen Adduktes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO})$, das von einem zweiten Molekül $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ angegriffen wird, wobei sich unter gleichzeitiger Etheneliminierung **2** bildet (vgl. Schema 3). Das $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragment kann in der Tat sowohl als Elektrophil als auch als Nukleophil fungieren, da die HOMO- und LUMO-Orbitale sehr eng beieinander liegen [22]. Der erste Reaktionsschritt ist demnach eine elektrophile Addition am S-Atom, der zweite eine nukleophile Substitution am Schwefel des Adduktes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnS}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4$.

Der SO-Komplex **3** lässt sich auch durch einfache Luftoxidation der Schwefelbrücke von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{S}$ (**4**) darstellen (Gl. 5, Schema 2); dieser μ -Sulfido-Komplex wurde erstmals von Fischer et al. [23], später auch von Höfler et al., die die Oxidation mit Luftsauerstoff bereits erwähnten, ohne sich bei der



SCHEMA 3

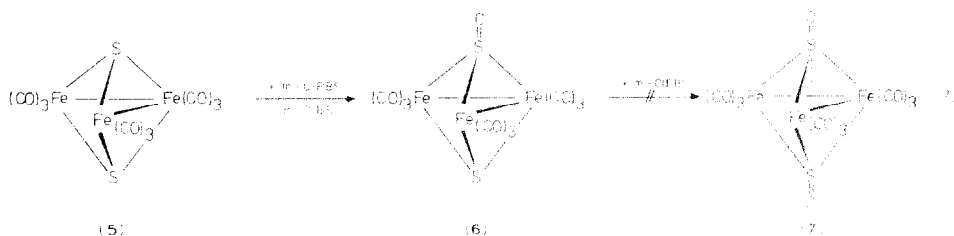
Charakterisierung des Produktes eindeutig festzulegen [6], und von Herberhold et al. [24] dargestellt, aber stets mit Mn–Mn-Bindungen formuliert. Im Zusammenhang mit den höchstaktuellen Ergebnissen in der Chemie von Mehrfachbindungssystemen zwischen ligandenfreien Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen [25] ist aber auch ein offenes gewinkeltes Mn=S=Mn-System mit Mn=S-Doppelbindungen denkbar. Das Brückenatom Schwefel sollte basisch genug und mit Sauerstoff auf oxidativem Wege in den SO-Komplex **3** überführbar sein.

In Analogie zur erfolgreichen Umsetzung von C_2H_4SO zum SO-Komplex **3** haben wir nun Thiiran, C_2H_4S , zur gezielten Synthese des o.g. μ -Sulfido-Komplexes $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2S$ (**4**) eingesetzt. Versetzt man deshalb die tiefrote Lösung von $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2thf$ bei Raumtemperatur mit C_2H_4S , so bildet sich nach einstündigem Rühren der extrem luftempfindliche, intensiv grüne gefärbte Schwefelkomplex **4** mit 25% Ausbeute (Schema 2, Gl. 6). Der Bildungsweg von **4** dürfte ähnlich dem von **3** sein. Verbindung **4** wurde bisher aus $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2thf$ durch Umsetzung mit S_8 , COS und SL_2 ($L = CR_3, SiR_3, SnR_3, NR_2$) [6,23,24] oder durch Ansäuern der Metallate $[\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2L]^-$ ($L = SH, NCS$) [23] in mehr oder weniger guten Ausbeuten dargestellt. Im vorliegenden Fall wird erstmals das gespannte Dreiringsystem Thiiran als gezielte Schwefelquelle eingesetzt; im Gegensatz zu den Arbeiten von Herberhold et al. [24] entsteht nunmehr ausschliesslich der zweikernige Monoschwefelkomplex **4**.

Wie die Oxidation von **4** unter Bildung des SO-Komplexes **3** zeigt, besitzt die Schwefelbrücke von **4** genügend nukleophilen Charakter und sollte auch zu Additionsreaktionen mit anderen elektrophilen Reagenzien befähigt sein. Behandlung von **4** mit elementarem Schwefel bzw. mit dem koordinativ ungesättigten Fragment $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2$ ergibt allerdings nicht die gewünschten zu **3** isolobalen Komplexe $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2S_2$ bzw. $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_3S$. Bei Zugabe einer $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2thf$ -Lösung zu **4** wird zwar Farbumschlag nach braun beobachtet, im IR-Spektrum der Reaktionslösung findet man auch 6 Banden im $\nu(CO)$ -Bereich, was mit der analogen Te-Verbindung [26] im Einklang steht; bei weiterer Aufarbeitung zersetzt sich aber die gewünschte "Stern"-Verbindung $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_3S$.

Zur gezielten Oxidation der Schwefelbrücke(n) im Disulfidocuster $Fe_3(CO)_9S_2$ (**5**) zum SO-Cluster **6** bzw. **7** ist Luftsauerstoff dagegen nicht ausreichend; vielmehr muss wie bei manchen anorganischen [27], organischen [28] und metallorganischen Schwefelverbindungen [18,29] eine Percarbonsäure wie z.B. *m*-Chlorperbenzoesäure (= *m*-CIPBS) als selektives S-Oxidans verwendet werden. Zu diesem Oxidationsversuch wurden wir durch die von Vahrenkamp et al. bestimmte Molekülstruktur des bemerkenswert stabilen SO-Clusters **6** [9] veranlasst, die die grosse strukturelle Verwandtschaft zwischen den beiden Nidoclustertypen **5** und **6** aufzeigte und neben

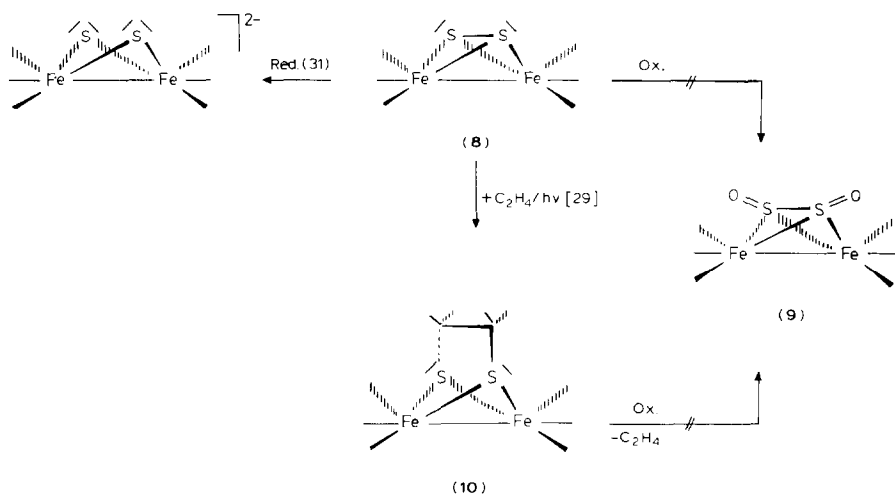
der bisherigen Synthese von **6** auf zwei unterschiedlichen Wegen [9,10] diese dritte Synthesevariante wahrscheinlich machte.



Wird der Cluster **5** in Toluol bei 60°C mehrere Tage mit überschüssiger *m*-CIPBS gerührt, wobei keinerlei Zersetzung von **5** unter Eisenabscheidung [30] beobachtet wird, so erhält man nach anschließender Säulenchromatographie den orangeroten, in allen organischen Solvenzien mässig bis gut löslichen, luftstabilen SO-Komplex **6** in 15% Ausbeute [11]. Die weitere Oxidation der zweiten Sulfidobrücke von **6** zum Bisthionylcluster **7** gelingt indessen nicht (Gl. 7). Dies deckt sich mit Untersuchungen von Rauchfuss et al., die inzwischen **6** ebenfalls auf oxidativem Wege aus **5** erhielten [12]. Die reversible Reaktion ist ebenfalls nicht möglich; Versuche zur Abspaltung von Sauerstoff mithilfe von Triphenylphosphan blieben erfolglos.

Auch andere Synthesestrategien für den gewünschten Bisschwefelmonoxid-Komplex **7** blieben erfolglos [5,31]. Dies mag an den besonderen Strukturverhältnissen dieser *nido*-Cluster **5**–**7** liegen. Mit 286 pm für den S–S-Abstand in **5** [32] bzw. 272 pm in **6** [9], der damit deutlich geringer ist als die Summe der Van der Waals-Radien von Schwefel, kann auf eine S...S-Wechselwirkung in beiden Clustern geschlossen werden; der zweite Oxidationsschritt zu **7** hätte wegen der Radienkontraktion am anderen Schwefel einen noch kürzeren S–S-Abstand und möglicherweise die Bildung eines S_2O_2 -Liganden zur Folge. Die beiden S-Atome könnten dann nicht mehr gemeinsam als 8-Elektronendonator fungieren, eine geschlossene Fe_3 -Basisfläche wäre die Folge. Wegen der sicherlich zu grossen Spannung in diesem catenan-ähnlichen System tritt wie beobachtet Zersetzung ein. Der dimere S_2 -Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ (**8**), der von Seyferth et al. zum Dianion reduziert werden konnte [33], lässt sich nicht einmal mehr an einem Schwefelatom oxidieren (vgl. Schema 4). Unsere Befunde stehen im Gegensatz zur erfolgreichen Oxidation von dihaptogebundenen Dischwefelliganden, wobei $\eta^2\text{-S}_2\text{O}$ - bzw. $\eta^2\text{-S}_2\text{O}_2$ -Liganden entstehen [1,12,21,34]. In diesen Fällen ändern sich allerdings die Ligandenfunktionen nicht und die Strukturparameter kaum. In den di- und trimeren Dischwefelverbindungen **5** und **8** wird durch partielle bzw. völlige S-Oxidation die Ligandenfunktion zu stark verändert, was offensichtlich vom *nido*-Clustergerüst nicht ausgeglichen werden kann. Deshalb erhielten wir $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S}_2\text{O}_2)$ (**9**) auch nicht auf anderem Wege: Unter Ausnutzung der Radienkontraktion und Beachtung des Elektronenhaushalts sollte die Oxidation des Ethandithiolatokomplexes $[(\text{CO})_3\text{FeSCH}_2]_2$ (**10**) [31] bei gleichzeitiger Etheneliminierung zum S_2O_2 -Komplex **9** führen (vgl. Schema 4). Tatsächlich wird mit *m*-CIPBS lediglich ein Schwefelatom zum unsymmetrischen Thiolatosulfenato-Komplex $[(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{S}(\text{SO})\text{C}_2\text{H}_4]$ oxidiert, wobei sich das Tetrahedran- $([\text{FeS}]_2)$ bzw. Dihydrobenzvalen-analoge Gerüst $([\text{FeSCH}_2]_2)$ kaum ändert [35].

Die einfache Oxidation einer Sulfidobrücke eines Clusters gelang inzwischen



SCHEMA 4

auch Müller et al., die von dem auf diese Weise erhaltenen SO-Cluster $[\text{Co}_4\text{S}_3\text{SO}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ auch die Molekülstruktur bestimmten [13]. Sie führen diese Aktivierung der bemerkenswert einfachen Oxidation von S^{2-} nach SO^{2-} auf die im Vergleich mit der isostrukturellen Verbindung $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ besonders hohen Elektronendichte d.h. Basizität an den S-Atomen von $[\text{Co}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ zurück. Im Hinblick auf Redoxsysteme in Lebensprozessen sind solche Oxidationen von Sulfido- zu Thionylbrücken in Zwei- und Mehrkern-Verbindungen als Modellsysteme bedeutsam, weil neben tetraedrischen Fe_2S_2 - und cubanartigen Fe_4S_4 -Einheiten auch Fe_3S_x -Cluster in Proteinen bzw. Redoxenzymen vertreten sein sollen [36].

Spektroskopische Charakterisierung

In Tab. 1 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten der S-, SO- und SO_2 -Komplexe 1–6 zusammengetragen. Die elektronenstossinduzierten *Massenspektren* zeigen nur bei den Verbindungen 3–6 Signale für die jeweiligen Molekülionen; im Falle von 1 und 2 werden lediglich die SO_n -freien ($n = 1, 2$) Dimere $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{Mn}\}_2]^+$ als massenhöchste Peaks registriert; 1 und 2 erleiden offenbar vor dem Verdampfungspunkt thermische Zersetzung unter SO_n -Abspaltung. Nach erfolgter sukzessiver CO-Abspaltung tritt in beiden Fällen die Spezies $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PMn}\}_2]^+$ als intensivstes Fragment auf.

Die protonentkoppelten $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ der Verbindungen 1 und 2 weisen jeweils nur ein Singulett bei 43.3 bzw. 46.2 ppm auf; die beiden Phosphorkerne in dem Dimeren sind demnach chemisch und magnetisch äquivalent. Wie bei den isotypen SO_n -Komplexen $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SO}_n)$ ($n = 1, 2$) [5] liegt das Signal des SO_2 - im Vergleich zu dem des SO-Komplexes nur geringfügig tieffeldverschoben.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von 1 und 2 zeigen zwischen 7.1–7.4 ppm das Multipllett für die Phenylprotonen der Phosphanliganden. Die Protonen der beiden Cyclopentadienylliganden von 3 und 4 erscheinen jeweils als Singulett; die beiden Ringe

TABELLE 1
EINIGE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER S-, SO- UND SO₂-KOMPLEXE **1-6**

Komplex	IR (cm ⁻¹)			¹ H-NMR	³¹ P-NMR	MS <i>m/z</i> ^e	UV-VIS (cm ⁻¹) ¹ ε · 10 ³
	<i>ν</i> (CO) ^a	<i>ν</i> (SO) ^b	<i>ν</i> (MS) ^b	δ (ppm) ^c	δ (ppm) ^d		
1	2106st 2042st 2022sst 1965sst	1032	394 371	7,1–7,4 m (C ₆ H ₅)	43,3 s	858 [M · SO] ⁺	
2	2108st 2043st 2025sst 1967sst	1163 1028	408 380	7,1–7,4 m (C ₆ H ₅)	46,4 s	858 [M · SO] ⁺	
3	2019st 1965sst 1947s	1037	475 454	4,7 s (C ₅ H ₅)		400 [M] ⁺	18450
4	2017st 1962sst 1946m	–	525 496	5,4 s (C ₅ H ₅)	–	384 [M] ⁺	16720
5	2064sst 2046sst 2025st 2009st	–	354,303, 283,273, 253	–	–	484 ^e [M] ⁺	
6	2070sst 2050sst 2035st 2026m	1103	350,340, 321,272, 255,240	–	–	500 ^e [M] ⁺	

^a CHCl₃ bzw. Hexan, ^b fest/KBr, ^c CDCl₃, –40°C, ^d CHCl₃, ^e bez. ⁵⁶Fe

müssen in Lösung äquivalent sein, denn das scharfe Signal bei 4,7 ppm für **3** bzw. bei 5,4 ppm für **4** zeigt beim Abkühlen bis –40°C keinerlei Anzeichen einer Aufspaltung. Trotz des *S*-ständigen stark elektronegativen Sauerstoffs beobachtet man im SO-Komplex **3** diese bemerkenswerte Hochfeldverschiebung der Ringprotonen im Vergleich zu denen von **4**. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich aus dem Bindungsmodell für das 3z–4e-Bindungssystem in **3** und **4** erklären. Im SO-Komplex **3** ist Schwefel *sp*²-hybridisiert, die beiden Metalle müssen zur Ausbildung der π-Akzeptorbindung um das gleiche (*r*_π^{*}) [37] konkurrieren. Im Gegensatz dazu stehen den Metallen im teilweise *sp*-hybridisierten Schwefel von **4** zwei π-Orbitale zur Verfügung, die Schwefelbrücke sollte damit der bessere π-Akzeptorpartner sein. Folglich muss der Cyclopentadienyl-Ring als π-Donor im S-Komplex **4** mehr Elektronendichte an das Metall abgeben als im SO-Komplex **3** und die beobachtete Entschirmung verursachen. Diese Vorstellungen werden durch die höherfrequenten Werte der Mn₂S-Valenzschwingungen für **4** im Vergleich zu **3** bestätigt. Dieses unterschiedliche π-Akzeptorverhalten in beiden Verbindungen wirkt sich dagegen nicht auf die Lage der CO-Valenzschwingungen aus. Auch aus formalen Gründen des Elektronenhaushalts muss das Elektronendefizit des Sextett-Liganden :S̈ in **4** durch stärkere Mangan-Schwefel-*d*_π–*p*_π-Rückbindungen ausgeglichen werden als im Falle des Oktett-Liganden O=S̈ in **3**.

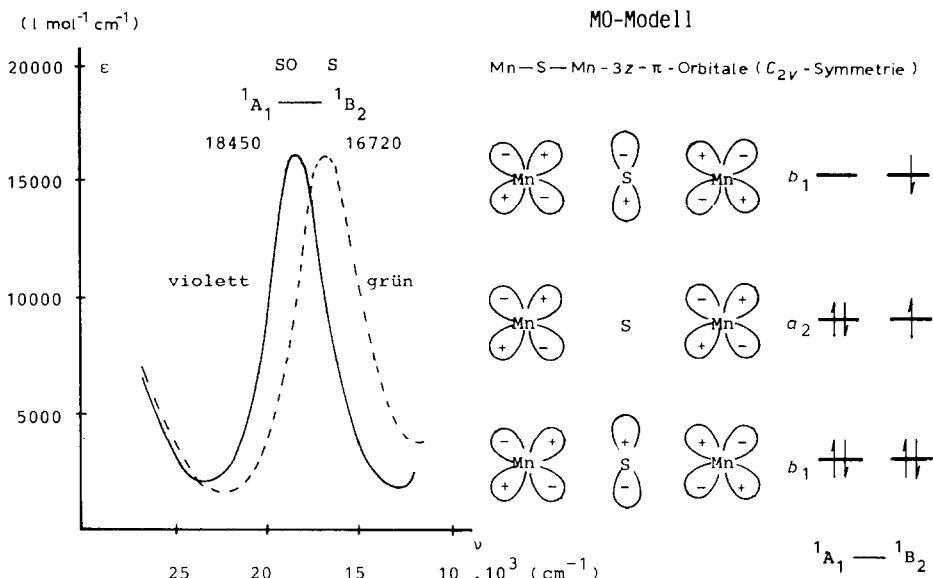


Fig. 1. Elektronenspektren von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{SO}$ (3), S (4)).

Die Mn-S-Mn-Gruppierung in **3** und **4** kann daher näherungsweise durch das Modell eines 3z-4e-Bindungssystems beschrieben werden, dem auch die qualitative Deutung der ungewöhnlichen UV/VIS-Spektren zugrundegelegt werden kann (vgl. Fig. 1). Bei 18450 cm^{-1} für **3** bzw. 16720 cm^{-1} für **4** tritt in einem Bereich, in dem $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe keinerlei Absorptionen aufweisen, je eine bemerkenswert starke Absorptionsbande auf; sie lässt sich einem Elektronenübergang vom Grundzustand $^1\text{A}_1$ in den ersten angeregten Zustand $^1\text{B}_2$ des 3z-4e-Systems Mn-S-Mn zuordnen (vgl. Fig. 1). Er entspricht in Übereinstimmung mit der sehr intensiven Farbe der Komplexe **3** und **4** einem Charge-Transfer von den Manganatomen zum verbrückenden Schwefelliganden, da dessen *p*-Orbitale zwar am LUMO (b_1), nicht aber am HOMO (a_2) beteiligt sind. Die hohe molare Extinktion der beobachteten Banden unterstützt diese Deutung. Unsere Beobachtungen sind damit vergleichbar mit denen von Huttner et al. am verbrückenden Phosphiniden- bzw. Arsiniden-System [38].

Die IR-Spektren der jeweils vergleichbaren Komplexe **1** und **2** bzw. **3** und **4** sind im 5μ -Bereich kaum voneinander zu unterscheiden. Folglich müssen beide Moleküle des betreffenden Komplexpaares in Lösung die gleiche Symmetrie besitzen; eine Störung durch das zusätzliche Sauerstoffatom wird nicht beobachtet. Die vier intensiven $\nu(\text{CO})$ -Banden weisen **1** und **2** als *cis*-konfigurierte Tetracarbonylstufen der Pseudosymmetrie C_s an den Manganzentren aus. In den IR-Spektren der Dimeren **3** und **4** werden jeweils 3 CO-Valenzabsorptionen beobachtet, die auf ein Rotamerengemisch in Lösung hindeuten. Die vier $\nu(\text{CO})$ -Banden des S- bzw. SO-Clusters **5** bzw. **6** stimmen mit den Literaturdaten überein [9,10]. Darüberhinaus findet man in den in KBr aufgenommenen IR-Spektren von **1-3** und **6** intensive Banden zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} , die von SO-Valenzschwingungen herrühren. In beiden dimeren SO-Komplexen **1** und **3** liegen sie langwelliger als in den bisher bekannten SO-Komplexen [4,5,9-12] und bei sehr ähnlichen Werten, wenngleich

TABELLE 2

LAGEPARAMETER UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN $B_{\text{äq}}$ ($\times 10^3$ pm²) DER ATOME IM SO-KOMPLEX 3 (Molekül A und B) ^{a, b}

Atom	x	y	z	$B_{\text{äq}}$
<i>Molekül A</i>				
Mn(1)	0.9047(1)	0.2959(2)	0.05614(8)	2.72(4)
Mn(2)	1.0880(1)	0.1941(2)	0.21216(8)	2.11(3)
S(1)	0.9479(2)	0.2225(2)	0.1537(1)	1.86(5)
O(1)	1.0781(6)	0.217(1)	0.0074(4)	5.2(2)
O(2)	0.9958(8)	0.5369(8)	0.0930(5)	5.7(3)
O(3)	1.1834(6)	0.3892(9)	0.1492(4)	4.9(2)
O(4)	1.1437(7)	0.0174(9)	0.1168(5)	5.6(2)
O(9)	0.8652(5)	0.1853(7)	0.1867(4)	3.1(2)
C(1)	1.0096(9)	0.247(1)	0.0279(5)	4.0(3)
C(2)	0.9609(9)	0.442(1)	0.0787(5)	3.2(3)
C(3)	1.1426(8)	0.314(1)	0.1729(6)	3.2(3)
C(4)	1.1213(9)	0.086(1)	0.1543(6)	3.5(3)
C(11)	0.794(1)	0.178(2)	0.0017(8)	6.6(4)*
C(12)	0.760(1)	0.231(2)	0.0492(7)	5.8(3)*
C(13)	0.759(1)	0.356(2)	0.0410(8)	5.9(4)*
C(14)	0.798(1)	0.376(2)	-0.0199(8)	5.8(4)*
C(15)	0.818(1)	0.259(2)	-0.0401(7)	5.6(3)*
C(21)	1.1252(8)	0.062(1)	0.2911(6)	2.9(2)*
C(22)	1.1975(8)	0.156(1)	0.2976(6)	3.1(2)*
C(23)	1.1517(9)	0.267(1)	0.3081(6)	3.8(3)*
C(24)	1.0545(9)	0.245(1)	0.3063(6)	3.5(2)*
C(25)	1.0369(9)	0.117(1)	0.2953(6)	3.3(2)*
<i>Molekül B</i>				
Mn(3)	0.4726(1)	0.2248(2)	0.10528(8)	2.35(3)
Mn(4)	0.6166(1)	0.2516(2)	0.28465(7)	1.83(3)
S(2)	0.5769(2)	0.3050(2)	0.1836(1)	1.90(5)
O(5)	0.3605(6)	0.0979(8)	0.1912(5)	4.6(2)
O(6)	0.5859(7)	-0.0023(8)	0.1018(5)	5.4(2)
O(7)	0.4198(5)	0.2856(8)	0.3122(4)	4.2(2)
O(8)	0.5773(6)	-0.1121(7)	0.2621(4)	3.7(2)
O(10)	0.6290(6)	0.4152(7)	0.1630(4)	3.0(2)
C(5)	0.4067(8)	0.150(1)	0.1592(6)	3.0(3)
C(6)	0.4067(8)	0.088(1)	0.1040(5)	3.0(3)
C(7)	0.4972(7)	0.2717(9)	0.3009(5)	2.3(2)
C(8)	0.5919(8)	0.0921(9)	0.2695(5)	2.4(2)
C(31)	0.491(1)	0.354(1)	0.0307(7)	5.0(3)*
C(32)	0.465(1)	0.247(1)	0.0001(7)	5.5(3)*
C(33)	0.382(1)	0.208(1)	0.0097(7)	5.0(3)*
C(34)	0.343(1)	0.297(1)	0.0469(7)	4.9(3)*
C(35)	0.414(1)	0.392(1)	0.0621(7)	4.4(3)*
C(41)	0.6727(9)	0.362(1)	0.3695(6)	3.8(3)*
C(42)	0.7014(9)	0.239(1)	0.3832(6)	3.7(2)*
C(43)	0.7575(9)	0.206(1)	0.3363(6)	3.6(2)*
C(44)	0.7646(8)	0.309(1)	0.2957(5)	3.0(2)*
C(45)	0.7112(8)	0.405(1)	0.3161(5)	2.8(2)*

^a $B_{\text{äq}} = 4/3 (B_{11}a^{*2} \dots + B_{12}a^*b^* \cos \gamma \dots)$. ^b Standardabweichungen in Klammern. zur Bezeichnung der Atome siehe Fig. 2; * Die Lage der Cyclopentadienylringe wurde mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

auch aus unterschiedlichen Gründen. Mit 1023 cm^{-1} liegt $\nu(\text{SO})$ im $3z-2e$ -System **1** im Bereich organischer Sulfoxide, im $3z-4e$ -System **3** wird sie wegen des kooperativen Effektes beider Metalle, die vermehrt antibindende MOs von SO besetzen, noch langwelliger als im terminal gewinkelten $2z-2e$ -System [4,5] gefunden. Die wesentlich höhere SO-Valenzfrequenz von 1103 cm^{-1} im $4z-4e$ -System **6** resultiert aus der besonderen Bindungssituation, die neben der kaum schwächenden Donorbindung vom Schwefel zu den Eisenatomen aus x_{σ} - und v_{π}^* -Orbitalen [37,40] höchstens schwache Rückbindungen in nichtbindende d -Orbitale des Schwefels zulässt. Deshalb wird beim SO-Cluster **6** eine wesentlich kleinere SO-Valenzfrequenzdepression gegenüber freiem SO erwartet als bei den o.g ein- und zweikernigen Systemen. Die beiden $\nu(\text{SO})$ des SO_2 -Brückenkomplexes **2** liegen bei 1166 und 1030 cm^{-1} , ihre Lage und Frequenzdifferenz ist vergleichbar mit Literaturdaten [17]. In Tab. 1 sind auch versuchsweise die Metall-Schwefel-Valenzschwingungen zugeordnet, sie liegen im Bereich von $250-500\text{ cm}^{-1}$. Auffällig ist wegen vorliegender Mn=S-Doppelbindungsanteile die wesentlich höherfrequente Lage von $\nu(\text{Mn}_2\text{S})$ in **3** und **4** im Vergleich mit **1** und **2**; die grosse Zahl von FeS-Valenzschwingungen in **5** und **6** wird nach einer IR-Studie [39] auf die offene Gerüststruktur des *nido*-Clusters zurückgeführt.

Molekülstruktur des μ_2 -SO-Komplexes **3**

Einkristalle von **3** wurden durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung in Petrolether ($60/90^\circ\text{C}$) auf -20°C erhalten. Kristallographische Daten sind im Experimentellen Teil, die Lageparameter sowie äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in Tab. 2 und ausgewählte Bindungsdaten in Tab. 3 aufgelistet; Fig. 2 zeigt die Molekülstruktur von **3**.

Wie ein Blick auf Fig. 2 zeigt, enthält **3** den SO-Liganden als 4-Elektronen-Donor in symmetrischer Brückenposition; die 4 Atome der zentralen Struktureinheit Mn_2SO liegen exakt in einer Ebene. Das S-Atom ist über zwei kurze Bindungen von

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE STRUKTURPARAMETER DES μ_2 -SO-KOMPLEXES **3** (Molekül A)^{a,b}

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel ($^\circ$)	
Mn(1)–S(1)	212.6(2)	Mn(1)–S–Mn(2)	130.78(7)
Mn(2)–S(1)	212.1(2)	Mn(1)–S–O(9)	114.4(2)
S(1)–O(9)	150.4(4)	Mn(2)–S–O(9)	114.8(2)
Mn(1)–C(1)	178.3(7)	S–Mn(1)–C(1)	94.9(2)
Mn(1)–C(2)	178.6(7)	S–Mn(1)–C(2)	93.1(2)
Mn(2)–C(3)	177.1(7)	S–Mn(2)–C(3)	94.2(2)
Mn(2)–C(4)	179.1(7)	S–Mn(2)–C(4)	93.0(2)
C(1)–O(1)	116.3(7)	Mn(1)–C(1)–O(1)	177.5(6)
C(2)–O(2)	115.2(7)	Mn(1)–C(2)–O(2)	179.0(6)
C(3)–O(3)	115.5(7)	Mn(2)–C(3)–O(3)	176.0(6)
C(4)–O(4)	114.9(7)	Mn(2)–C(4)–O(4)	178.9(6)
Mn(1)–C(11 ... 15)	210.7–214.9		
Mn(2)–C(21 ... 25)	213.3–214.4		
Mn(1) ... Mn(2)	386.2(1)		

^a Standardabweichungen in Klammern; ^b Die zwei unabhängigen Moleküle A und B von **3** zeigen innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Geometrie.

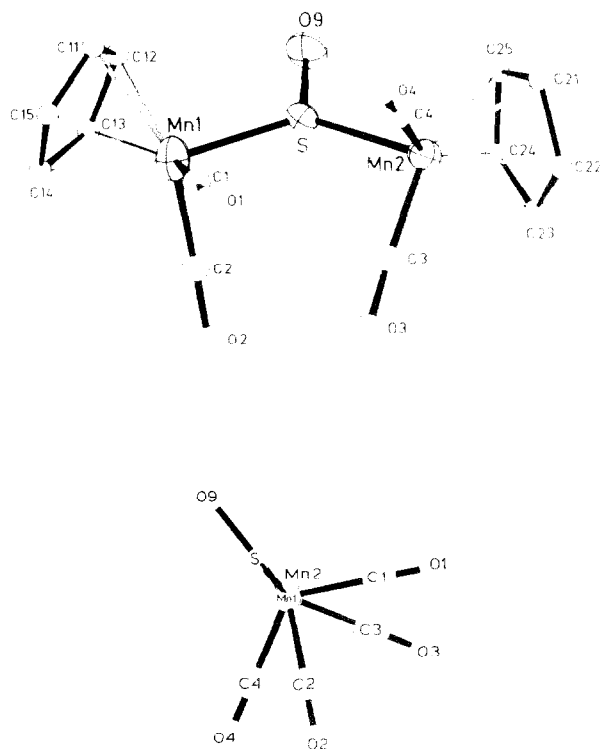
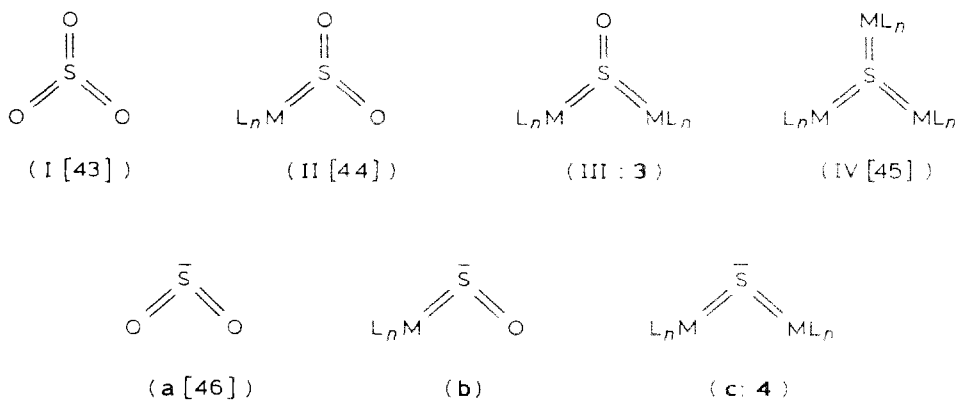


Fig. 2. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von **3** im Kristall (Molekül A, ohne Wasserstoffatome).

212 pm an die beiden Manganatome gebunden, der S–O(9)-Abstand von 150 pm ist nur unwesentlich länger als im freien Molekül (vgl. 148 pm [40]). Die Bindungswinkel Mn(1)–S–Mn(2) bzw. Mn(1)–S–O(9) und Mn(2)–S–O(9) betragen 130 bzw. je



SCHEMA 5

115° und verleihen dem trigonal-planaren Mn₂SO-Ensemble C_{2v}-Symmetrie. Der grosse Mn(1)–Mn(2)-Abstand von 386 pm schliesst eine bindende Metall–Metall Wechselwirkung aus [41]. Die paarweise gegeneinander verdrehten CO-Liganden bilden einen Diederwinkel von 34.8°.

Aufgrund der trigonal-planaren Anordnung und der Mn=S-Doppelbindungsanteile ist **3** nicht wie ursprünglich vermutet [6,42] als metallorganisches Analogon von Sulfoxiden oder Thionylchlorid X₂SO (X = R, Cl) aufzufassen. Vielmehr ist wegen der Isolobalbeziehung $O \leftarrow \eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn$ **3** als Analogon von Schwefeltrioxid [43] zu betrachten. Da auch im SO₂-Komplex $\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn(SO_2)$ das Schwefelatom trigonal-planare Umgebung besitzt [44], ist **3** das vorläufig letzte Glied der isotypen Reihe von Verbindungen I–IV; in analoger Weise ist **4** das dimetallorganische Derivat von Schwefeldioxid (vgl. Schema 5).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absoluierte und stickstoff- bzw. argongesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik). Die Ausgangsverbindungen (C₆H₅)₃P(CO)₄MnH [47], $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_3$ (Autoklavenreaktion gem. Lit. [48]), Fe₃(CO)₁₂ [49], [(CO)₃FeS]₂ [30], [(CO)₃FeSCH₂]₂ [31], C₂H₄SO [50] und (C₆H₅)₃CSH [51] wurden nach Literaturangaben dargestellt; die Säurechloride SO_nCl₂ (n = 1, 2) wurden stets frisch, unter Leinöl destilliert eingesetzt. C₂H₄S und *m*-ClC₆H₄CO₃H wurden käuflich erworben (Merck bzw. Janssen). Für die Synthese von Fe₃(CO)₉S₂ wurden die bekannten Vorschriften [10,30] modifiziert und verbessert. Zur Säulenchromatographie wurde ausgeheiztes, stickstoffgesättigtes Kieselgel-60 (Merck Art.-Nr. 7734) verwendet. Für Photosynthesen diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1 der Quarzlampengesellschaft Hanau. Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorrigiert) wurden in geschlossenen Kapillaren bestimmt (Büchi SMP-20). Für spektroskopische Messungen dienten die folgenden Geräte: IR: Perkin–Elmer IR 598 mit Datenstation 3600 und Bruker IFS 113c; NMR: Bruker WP 80 (¹H- bzw. ³¹P-NMR; Messfrequenz 80 bzw. 32.39 MHz, interner Standard TMS bzw. externer Standard 85% H₃PO₄/D₂O); MS: Varian MAT 711 A (EI-Energie 70 eV, Quelltemperatur 200°C); UV/VIS: Beckman DK 2A.

(μ_2 -Schwefelmonoxid)bis[tetracarbonyl(triphenylphosphan)mangan] (**1**)

Zur Lösung von 1.20 g (2.8 mmol) (C₆H₅)₃P(CO)₄MnH in 40 ml Petrolether (30/50°C) werden bei –10°C zunächst 0.17 g (1.4 mmol) SOCl₂ und anschliessend 0.51 g (5 mmol) Triethylamin, jeweils in 10 ml Petrolether gelöst, langsam zugetropft. Nach fünfständigem starken Rühren bei –10°C wird auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 5 h gerührt, die gelbbraune Suspension filtriert und das Ammoniumsalz durch zweimaliges Waschen des Niederschlages mit je 25 ml H₂O abgetrennt. Nach dem Trocknen des Rückstandes über P₄O₁₀ im Vakuum liegt **1** als hellgelbes Pulver analysenrein vor; Ausbeute 750 mg (59%). **1** färbt sich nach eintägigem Stehen unter Luftausschluss braungelb; Lösungen in polaren organischen Solvenzien wie Dichlormethan sind äusserst luftempfindlich.

(μ_2 -Schwefeldioxid)bis[tetracarbonyl(triphenylphosphan)mangan] (2)

(a) *Durch Oxidation von 1.* Durch eine Lösung von 750 mg (0.83 mmol) **1** in 40 ml Dichlormethan wird 10 min Luftsauerstoff durchgeleitet, wobei sich das Volumen um ca. ein Drittel reduziert. Nach Überschichten mit 30 ml Petrolether (30/50°C) und längerem Stehenlassen bei -30°C fällt **2** feinkristallin aus; Ausbeute 580 mg (76%).

(b) *Durch Substitution von SO_2Cl_2 .* Bei der Umsetzung von 1.20 g (2.8 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnH}$, 0.19 g (1.4 mmol) SO_2Cl_2 und 0.51 g Triethylamin in 60 ml Petrolether (30/50°C) wird wie bei der Darstellung von **1** verfahren, wobei **2** als gelbes Pulver erhalten wird, Ausbeute 860 mg (67%).

(μ_2 -Schwefelmonoxid)bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] (3)

(a) *Durch Photolyse von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$.* Eine Lösung von 814 mg (4 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 304 mg (4 mmol) $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ in 250 ml Petrolether (60/90°C) wird unter Wasserkühlung in einer Tauchlampenapparatur 40 min photolysiert, wobei die Farbe von gelb nach tiefviolett umschlägt. Von Unlöslichem wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingengt; dieser Rückstand wird an einer kurzen, mit Kieselgel/Chloroform beschickten Säule (3×5 cm) chromatographiert, wobei zunächst unverbrauchtes Cymantren in einer gelben Zone eluiert wird. Anschliessend wird mit reinem THF die violette Zone eluiert, die nach dem Abziehen des Solvens aus Petrolether (30/50°C) bei -30°C umkristallisiert wird. Man erhält 240 mg (30%) des SO-Komplexes **3** in Form schwarzvioletter Nadeln.

(b) *Durch Substitution von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{thf}$ mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$.* Eine Lösung von 814 mg (4 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 150 ml THF wird unter Kühlung bei -10°C in einer Tauchlampenapparatur 2 h photolysiert. Die Lösung des so bereiteten dunkelroten Solvenskomplexes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{thf}$ wird in ein Schlenkgefäss überführt und mit 304 mg (4 mmol) $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ versetzt. Man lässt bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss 2 h rühren, wobei sich die rotbraune Lösung rasch violett färbt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben, Ausbeute 120 mg (15%).

(c) *Durch S-Oxidation von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{S}$ (4).* Durch die grüne Lösung von 192 mg (0.5 mmol) μ -Sulfidokomplex **4** in 40 ml Dichlormethan 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 **3** analysenrein anfällt, Ausbeute 180 mg (90%).

(μ_2 -Sulfido)bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] (4)

Die auf o.g. Weise aus 814 mg (4 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 150 ml THF dargestellte Lösung des Solvenskomplexes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{thf}$ wird nach Überführen in ein Schlenkgefäss mit 240 mg (4 mmol) $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ versetzt und 3 h kräftig gerührt, wobei sich die rotbraune Lösung allmählich tiefgrün färbt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird an einer mit Kieselgel/Chloroform beschickten und auf 0°C temperierten Säule (3×40 cm) chromatographiert. In einer bräunlich gelben Zone wird zunächst unverbrauchtes Cymantren eluiert, dem dichtauf das Produkt **4** in einer tiefgrünen Zone folgt, die nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus Chloroform/Pentan bei -30°C umkristallisiert wird, Ausbeute 123 mg (16%).

Verbesserte Synthese von Bis(μ_3 -sulfido)tris[tricarbonylisen] (5)

2.0 g (4 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ werden in 100 ml THF gelöst und mit 2.13 g (8 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSH}$ versetzt. Beim ca. zweistündigen Rühren unter Rückfluss schlägt die Farbe von dunkelgrün nach tiefrot um. Sobald erste Anzeichen eines Metallspiegels an der Gefässwandung zu erkennen sind, wird die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel vollständig abgezogen, und der verbleibende Rückstand an einer mit Kieselgel/Hexan gefüllten Säule (2.5×25 cm) chromatographiert, wobei sich eine weinrote und eine tiefgrüne Zone (mit unverbrauchtem Edukt) bilden. Die weinrote Phase wird bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Petrolether/Toluol umkristallisiert, wobei **5** in Form dunkelroter Kristalle erhalten wird, Ausbeute 1.5 g (78%).

(μ_3 -Schwefelmonoxid)(μ_3 -sulfido)tris[tricarbonylisen] (6)

Eine Lösung von 740 mg (1.52 mmol) **5** in 50 ml Toluol wird mit 524 mg (3.04 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure 24 h bei 60°C kräftig gerührt und anschliessend bis auf 5 ml im Vakuum eingengt. Nach dem Filtrieren wird an einer Säule (2.5×40 cm) mit Kieselgel/Toluol chromatographiert, wobei mit Toluol zunächst eine nicht identifizierte blauviolette Zone eluiert wird. In der nachfolgenden roten Zone wird wenig Edukt **5** zurückgewonnen, die dritte orangerote Zone enthält das Produkt **6**, das nach Abziehen des Solvens als rotes feinkristallines Pulver anfällt, Ausbeute 112 mg (15%).

Versuche zur Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SO})_2$ (9)

(a) *Durch Oxidation von $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$ (8).* Auf ähnliche wie im vorstehenden Abschnitt beschriebene Weise wurde auch die zweikernige Verbindung **8** mit *m*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$ behandelt. Bei Versuchen bei Raumtemperatur wurde stets das Edukt unverändert zurückgewonnen, bei Temperaturen oberhalb von 50°C trat stets Zersetzung ein; in keinem Falle liessen sich Verbindungen des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}(\text{SO})$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SO})_2$ nachweisen.

(b) *Durch Oxidation $[(\text{CO})_3\text{FeSCH}_2]_2$ (10).* Bei analogen Umsetzungen des Ethandithiolato-Komplexes **10** mit überschüssiger Persäure *m*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$ in Toluol wird keinerlei Umsetzung bei Raumtemperatur beobachtet; bei 80 – 100°C tritt allmählich Aufhellung der rotbraunen Lösung nach gelb auf, ohne dass Ethenabspaltung nachgewiesen werden kann. Die Abtrennung der *m*-Chlorbenzoesäure ist problematisch; sie gelingt nur durch mehrfache Kombination von Fällungsreaktion mit NH_3 und chromatographischer Trennung über Kieselgel/Chloroform. Am Ende lässt sich jedoch wieder kein SO-Cluster, sondern lediglich der gemischte Thiolatosulfenato-Komplex $(\text{CO})_3\text{FeSCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Fe}-\text{Fe}, \text{S}-\text{S})$ [35] nachweisen.

Tabelle 4 fasst analytische Daten der Komplexe **1–6** abschliessend zusammen.

Kristallstrukturanalyse von 3

Kristallgrösse: $0.4 \times 0.25 \times 0.075$ mm; Kristallhabitus: quaderförmig; $d(\text{röntg})$ 1.744 g cm^{-3} ; monoklines Kristallsystem: Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterkonstanten (bei -80°C): a 1403.4(3), b 1081.3(2), c 2044.8(4) pm; β $100.87(4)^\circ$; V 3047.5×10^6 pm³, $Z = 8$; linearer Absorptionskoeffizient: μ 17.41 cm^{-1} ; 4490 gemessene Reflexe, 4277 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2265 mit $I > 3\sigma(I)$; Zahl der verfeinerten Parameter 298 (Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius;

TABELLE 4
ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG DER S-, SO- UND SO₂-KOMPLEXE 1-6

Komplex	Schmp. (°C)	Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analysenwerte (Gef. (ber.)(%)		
				C	H	S
1	121 (Zers.)	hellgelb	C ₄₄ H ₃₀ O ₉ P ₂ SMn ₂ (906)	58,21 (58,29)	3,51 (3,31)	3,51 (3,53)
2	140	gelb	C ₄₄ H ₃₀ O ₁₀ P ₂ SMn ₂ (922)	57,18 (57,26)	3,31 (3,25)	3,41 (3,47)
3	142 (Zers.)	violett	C ₁₄ H ₁₀ O ₅ SMn ₂ (400)	42,00 (42,09)	2,50 (2,48)	8,00 (8,53)
4	117 (Zers.)	grün	C ₁₄ H ₁₀ O ₄ SMn ₂ (384)	43,57 (43,64)	2,60 (2,43)	8,33 (8,14)
5	114	orangerot	C ₉ O ₉ S ₂ Fe ₃ (484)	22,10 (22,35)	-	12,85 (13,22)
6	120 (Zers.)	rot	C ₉ O ₁₀ S ₂ Fe ₃ (500)	21,63 (22,05)	-	12,25 (12,83)

Mo-K_α-Strahlung, λ 71,073 pm; Beugungswinkelbereich: 3-24°; Messtemperatur - 80°C); R = 0,053; R_w = 0,056. Lösung der Struktur mittels Patterson-Synthese, Verfeinerung gemäss Lit. 52 *.

Dank

Für die grosszügige Förderung unserer Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der NATO (I.P.L: RG 116/81) und dem Fonds der Chemischen Industrie zu besonderem Dank verpflichtet. Prof. Dr. van Koten, Amsterdam, danken wir für wertvolle Diskussionen und Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

Literatur

- 1 G. Schmid, G. Ritter und T. Debaerdemaker, Chem. Ber., 108 (1975) 3008.
- 2 K.S. Arulsamy, K.K. Pandey und U.C. Agarwala, Inorg. Chim. Acta, 54 (1981) 151; K.K. Pandey und U.C. Agarwala, Inorg. Chem., 20 (1981) 1308.
- 3 D.K. Padma und A. Yengar, Ind. J. Chem., A23 (1984) 63.
- 4 (a) W.A. Schenk, J. Leissner und C. Burschka, Angew. Chem., 96 (1984) 787; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 806; (b) Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1264.
- 5 I.-P. Lorenz, W. Hiller und M. Conrad, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1383.
- 6 M. Höfler und A. Baitz, Chem. Ber., 109 (1976) 3147.
- 7 I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und K. Haug, Angew. Chem., 97 (1985) 234; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 228.
- 8 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und M. Sabat, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1074.
- 9 L. Markó, B. Marko-Monostory, I. Madach und H. Vahrenkamp, Angew. Chem., 92 (1980) 225; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 226.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung sind beim Fachinformationszentrum Energie/Physik/Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51128, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 10 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 337.
- 11 I.-P. Lorenz und J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 403.
- 12 J. Hoots, D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3130.
- 13 A. Müller, E. Krickemeyer, R. Jostes, H. Bögge, E. Diemann und U. Bergmann, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1715.
- 14 R. Steudel und M.M. Rebsch, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 302; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 413 (1975) 252.
- 15 F.R. Kreissl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1485.
- 16 R.W. Saalfrank und W. Rost, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 855.
- 17 J.K. Ruff, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2080.
- 18 M.R. Churchill, B.G. Deboer und K. Kalra, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1646.
- 19 I.-P. Lorenz und J. Kull, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 261.
- 20 I.-P. Lorenz und A. Spiesberger, unveröffentlichte Ergebnisse: A. Spiesberger, Diplomarbeit Universität Tübingen 1985.
- 21 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 35.
- 22 P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 536.
- 23 E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse; R.J.J. Schneider, Dissertation Technische Universität München, 1968; W. Bathelt, Dissertation Technische Universität München, 1970.
- 24 M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281.
- 25 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 56.
- 26 M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10.
- 27 R. Steudel, J. Steidel und J. Pickardt, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 325.
- 28 D.L.J. Cliver, *Tetrahedron*, 34 (1978) 1049.
- 29 A.L. Balch, L.S. Benner und M.M. Olmstead, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2996.
- 30 W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91; vgl. Lit. 10.
- 31 J. Messelhäuser, I.-P. Lorenz, K. Haug und W. Hiller, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1064.
- 32 C.H. Wei und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 493.
- 33 D. Seyferth, R.S. Henderson und L.-C. Song, *Organometallics*, 1 (1982) 125.
- 34 M. Herberhold, B. Schmidkonz, M.L. Ziegler und T. Zahn, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 515.
- 35 J. Messelhäuser, W. Hiller und I.-P. Lorenz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 36 D. Gosh, W. Furey, Jr., S. O'Donnell und C.D. Stout, *J. Biol. Chem.*, 256 (1981) 4185; A. Müller, W. Hellmann, H. Bögge, R. Jostes, M. Römer und U. Schimanski, *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 860.
- 37 J. Messelhäuser, Dissertation Universität Tübingen, 1986; G. Ritter, Dissertation Universität Marburg, 1975.
- 38 G. Huttner, F. von Seyerl, M. Masili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 434.
- 39 I.A. Oxtton, D.B. Powell, P. Skinner, L. Markó und H. Werner, *Inorg. Chim. Acta*, 47 (1981) 177.
- 40 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Schwefel, Ergänzungsband 3 (Schwefeloxide), Springer Verlag, Berlin, 1980, S. 40 ff.
- 41 Mn-Mn-Bindungen sind kürzer als 320 pm; vgl. I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1353; W.A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 812.
- 42 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 177.
- 43 R.J. Lovejoy, J. Colwell und G.D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 35 (1962) 612.
- 44 C. Barbeau und R.J. Dubey, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 3684.
- 45 Der homologe Te-Komplex $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_3\text{Te}$ ist bekannt; vgl. M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10; W.A. Herrmann, C. Bauer und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C21.
- 46 J. Haase und M. Winnewisser, *Z. Naturforsch. A*, 23 (1968) 61.

- 47 W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 314 (1962) 125; A.G. Osborne und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc., A* (1964) 634.
- 48 R.B. King, *Organometallic Synthesis, Vol. I, Transition Metal Compounds*, Academic Press, New York, 1965, S. 111.
- 49 Siehe Lit. 48, S. 95.
- 50 K. Kondo und A. Negishi, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4821.
- 51 M.P. Bolfe, J. Kenyon und C.E. Searle, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3309.
- 52 B.A. Frenz (SDP-Plus, version 1.1) in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G.C. Bassi (Hrsgb.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, 1978, S. 64 ff.