

**DICARBONYL(CYCLOPENTADIENYL)MANGAN-KOMPLEXE MIT
PHOSPHINO- UND ARSINO-SUBSTITUIERTEN SCHWEFELDIIMIDEN
ALS BRÜCKENLIGANDEN. KRISTALLSTRUKTUR UND STEREOCHEMIE
VON $S\{NP^tBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}_2$ ***

MAX HERBERHOLD*, WOLFGANG BÜHLMAYER,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth
(Bundesrepublik Deutschland)*

ALFRED GIEREN* und THOMAS HÜBNER

*Max-Planck-Institut für Biochemie, Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie, Am Klopferspitz, D-8033
Martinsried (Bundesrepublik Deutschland) sowie Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)*

(Eingegangen den 22. September 1986)

Summary

The phosphino/arsino-substituted sulphur diimides ${}^tBu_2E'N=S=NE{}^tBu_2$ ($E = E' = P$ (1); $E' = P, E = As$ (2) and $E = E' = As$ (3)) add two coordinatively unsaturated complex fragments $[CpMn(CO)_2]$ to give binuclear coordination compounds (4–6) which contain the intact sulphur diimide as a bridging ligand **. According to the X-ray structure analysis of $S\{NP^tBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}_2$ (4) (and of the isomorphous arsino compound $S\{NAs^tBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}_2$ (6)), the crystalline sulphur diimide possesses the *cis,trans*-configuration. However, the angle at the nitrogen atom of the *cis*-configured $S=N$ double bond in 4 is considerably enlarged ($151.3(1)^\circ$) as compared to that of the *trans*- $S=N$ double bond ($119.8(2)^\circ$). The enlarged angle, caused by the very large $P^tBu_2[Mn(CO)_2Cp]$ substituent, gives rise to a significant shortening of both the $S=N$ and $N-P$ distances on the side of the *cis*-configured $S=N$ double bond. The angle at the central sulphur atom is found to be $118.4(2)^\circ$. The 1H , ${}^{13}C$ and ${}^{31}P$ NMR spectra of the new complexes 4–6 indicate that the *cis/trans* configuration of the sulphur diimide skeleton also predominates in solution.

Zusammenfassung

Die phosphino/arsino-substituierten Schwefeldiimide ${}^tBu_2E'N=S=NE{}^tBu_2$ ($E = E' = P$ (1); $E' = P, E = As$ (2) und $E = E' = As$ (3)) addieren zwei koordinativ

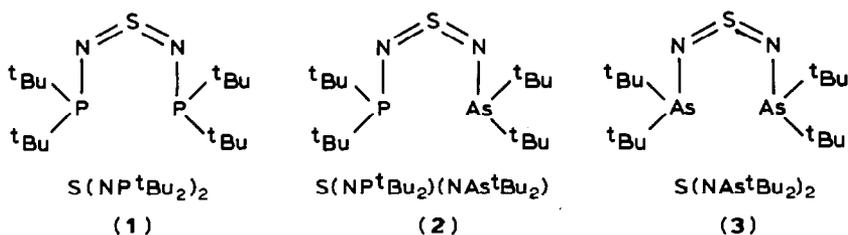
* In memoriam Professor Dr. W. Hoppe († 3.11.86).

** Abkürzungen: Cp = η^5 -Cyclopentadienyl, $\eta^5-C_5H_5$; Ph = Phenyl, C_6H_5 ; tBu = t-Butyl, C_4H_9 .

ungesättigte Komplexfragmente $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ unter Bildung zweikerniger Koordinationsverbindungen (4–6), die das intakte Schwefeldiimid als Brückenliganden enthalten. Nach der Röntgenstrukturanalyse von $\text{S}\{\text{NP}^t\text{Bu}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\}_2$ (4) (und der isomorph kristallisierenden Arsenverbindung $\text{S}\{\text{NAs}^t\text{Bu}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\}_2$ (6)) liegt das Schwefeldiimid im Kristall in der *cis,trans*-Konfiguration vor; allerdings ist in 4 der Winkel am N-Atom der *cis*-konfigurierten S=N-Doppelbindung ($151.3(1)^\circ$) im Vergleich zu dem an der *trans*-S=N-Doppelbindung ($119.8(2)^\circ$) deutlich vergrößert. Diese Winkelaufweitung, die durch den sperrigen $\text{P}^t\text{Bu}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ -Substituenten verursacht wird, bewirkt eine signifikante Verkürzung des S=N- und N–P-Abstandes auf der Seite der *cis*-konfigurierten S=N-Doppelbindung. Der Winkel am zentralen Schwefelatom wird zu $118.4(2)^\circ$ gefunden. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der neuen Komplexe 4–6 stehen mit der Annahme in Einklang, dass die *cis,trans*-Konfiguration des Schwefeldiimid-Gerüsts auch in Lösung vorherrscht.

Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten [1–5] haben wir die Umsetzungen der di(*t*-butyl)phosphino- und di(*t*-butyl)arsino-substituierten Schwefeldiimide 1–3 mit dreikernigen Osmiumclustern untersucht. Obwohl die Schwefeldiimide 1–3 dabei am SN_2 -Heterokumulensystem auseinanderbrechen können [1–3], gibt es inzwischen auch mehrere beständige Os_3 -Koordinationsverbindungen, die diese Liganden in unversehrter Form enthalten. Dazu gehören die Addukte von 1–3 an $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [2], in denen die Schwefeldiimide als einzähnige Liganden in der *cis,trans*-Konfiguration (*Z,E*) auftreten, und der Komplex $\text{S}\{\text{NAs}^t\text{Bu}_2[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}]\}_2$ [4], das erste Beispiel eines Schwefeldiimids mit *trans,trans*-Konfiguration (*E,E*) im Festkörper. Ein unverändertes Schwefeldiimid-System liegt auch im substituierten Triosmium-Komplex $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\text{tBuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu}]$ vor, in dem zwei equatoriale CO-Gruppen des Clusters $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ an zwei benachbarten Os-Atomen durch die Arsenatome des Achtring-Heterocyclus $^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu}$ ersetzt sind [5].

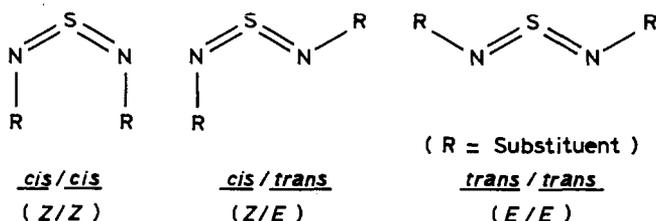


In der vorliegenden Arbeit werden nun zweikernige Komplexe (4–6) beschrieben, in denen die Schwefeldiimide 1–3 unversehrt als Brückenliganden zwischen zwei Dicarboxylcyclopentadienylmangan-Fragmente eingebaut sind. Ähnliche Zweikernkomplexe entstehen auch, wenn 1 mit koordinativ ungesättigten Carbonylmetall-Fragmenten wie $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [6] oder $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ [6] kombiniert wird.

Vor kurzem konnten von Chivers und Mitarbeitern [7] auch Zweikernkomplexe des – in freier Form nicht bekannten – Bis(diphenylphosphino)schwefeldiimids,

$S(NPPh_2)_2$, dargestellt werden. Sie bilden sich bei der Reaktion von Diphenylchlorphosphan-Komplexen $ML_n(PPh_2Cl)$ ($ML_n = Cr(CO)_5$, $Mo(CO)_5$ und $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2$) mit dem Salz K_2SN_2 [23].

Für die freien Schwefeldiimide 1–3 kann (aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse an $S(NAsPh_2)_2$ [8] und von ^{31}P -NMR-Messungen an 1 [9]) die *cis,cis*-Konfiguration (*Z,Z*) angenommen werden. Diese Struktur scheint immer dann vorzuliegen, wenn die beiden an das Schwefeldiimid-System direkt gebundenen Atome des Substituenten ein freies Elektronenpaar besitzen (vgl. [8,9]). Sobald jedoch eines oder beide Elektronenpaare chemisch beansprucht werden, klappt die *cis,cis*-Konfiguration (*Z,Z*) in die bei Schwefeldiimiden normalerweise vorliegende *cis,trans*-Konfiguration (*Z,E*) um. Die Blockierung der freien Elektronenpaare kann durch Adduktbildung sowohl mit Chalkogenen (wie Schwefel und Selen) [10,11] als auch mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetall-Komplexfragmenten (wie $[Os_3(CO)_{11}]$ [4] oder $[Cr(CO)_5]$ [6]) erfolgen. Nur bei Verwendung sehr sperriger Gruppen (wie $[Os_3(CO)_{11}]$ [4]) besteht die Möglichkeit, dass das Schwefeldiimid-System über die *cis,trans*-Konfiguration (*Z,E*) hinaus in die *trans,trans*-Konfiguration (*E,E*) gezwungen wird.



Die Untersuchungen mit $[CpMn(CO)_2]$ -Komplexfragmenten sollten darüber Auskunft geben, ob die Sperrigkeit dieser Gruppen ausreicht, die Schwefeldiimide 1–3 bei der Komplexbildung in die *trans,trans*-Konfiguration (*E,E*) überzuführen.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Bei Zugabe der Schwefeldiimide 1–3 zu einer photolytierten THF-Lösung von $CpMn(CO)_3$, die die solvens-stabilisierten 16-Elektronen-Komplexfragmente $[CpMn(CO)_2]$ enthält, bilden sich die zweikernigen Koordinationsverbindungen 4–6:

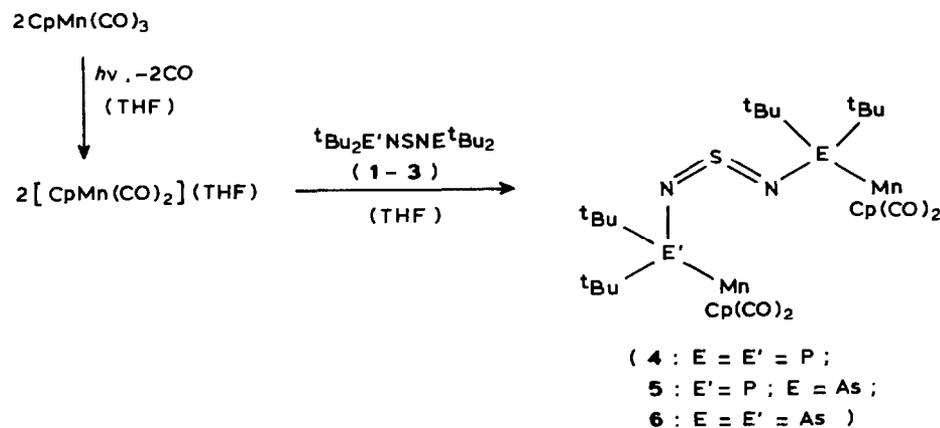


TABELLE 1
SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE 4–6

Komplex ^a	S(NP ¹ Bu ₂ M) ₂ (4)	S(NP ¹ Bu ₂ M){NAs ¹ Bu ₂ M} (5)	S(NAs ¹ Bu ₂ M) ₂ (6)
<i>IR (cm⁻¹)</i>			
$\nu(\text{CO})$ (Hexan)	1935 1877	1934 1877	1937 1876
$\nu_{\text{as}}(\text{NSN})$	1172	1169	1164
$\nu_{\text{s}}(\text{NSN})$ } (CsI) ^b	~1075sh	~1060sh	1059
<i>¹H-NMR (ppm) ^c</i>			
$\delta(\text{P-CMe}_3)$	1.30d	1.36d	-
(³ J(P,H) (Hz))	(13.7)	(13.4)	
$\delta(\text{As-CMe}_3)$	-	1.35s	
$\delta(\text{Cp})$	4.54s ^e	4.53s ^f	
			1.21s und 1.27s
			4.54s und 4.70 s
<i>¹³C{¹H}-NMR (ppm) ^c</i>			
$\delta(\text{P-C}(\text{CH}_3)_3)$	29.4d	29.7d	-
(² J(P,C) (Hz))	(4.3)	(5.1)	
$\delta(\text{As-C}(\text{CH}_3)_3)$	-	28.9s	28.68 und 28.79
$\delta(\text{P-C}(\text{CH}_3)_3)$	43.2d	42.9d	-
(¹ J(P,C) (Hz))	(15.4)	(14.5)	
$\delta(\text{As-C}(\text{CH}_3)_3)$	-	48.3s	47.6 und 38.7
$\delta(\text{Cp})$ (P)	81.8s	81.8s	-
$\delta(\text{Cp})$ (As)	-	80.5s	80.0 und 82.7
$\delta(\text{CO})$ (P)	233.7d	233.4d	-
(² J(P,C) (Hz))	(20.5)	(19.7)	
$\delta(\text{CO})$ (As)	-	232.9s	233.1 und 225.4
<i>³¹P-NMR (ppm) ^c</i>	181.4	185.1	-
<i>MS [m/e]</i>	702 (M ⁺)	746 (M ⁺)	790 (M ⁺)

^a M = [Mn(CO)₂Cp]. ^b Versuchsweise Zuordnung der $\nu(\text{NSN})$ -Valenzschwingungen in Anlehnung an die für die freien Liganden 1–3 getroffenen Zuordnungen [9,11]. ^c CDCl₃-Lösung; Raumtemperatur, soweit nichts anderes angegeben. ^d Messung bei +70°C. ^e Verbreitertes Signal. ^f In Toluol-*d*₈-Lösungen von 5 werden bei Raumtemperatur zwei Cp-Signale beobachtet: $\delta(\text{Cp})$ (P) 4.27d (²J 1.5 Hz) und $\delta(\text{Cp})$ (As) 4.23s.

Die Komplexbildung verläuft am Di(*t*-butyl)phosphino-rascher als am Di(*t*-butyl)arsino-Substituenten (vgl. [2,12]). Bei ausreichend langer Reaktionsdauer werden stets die Zweikernkomplexe 4–6 gebildet, die das substituierte Schwefeldiimid als Brückenligand enthalten, auch wenn das Schwefeldiimid im Überschuss angeboten wird [24].

In Tabelle 1 sind die spektroskopischen Daten der Komplexe 4–6 zusammengestellt. Die IR-Lösungsspektren (in *n*-Hexan) zeigen im Bereich terminaler Carbonylliganden jeweils 2 starke Absorptionen vergleichbarer Intensität für die Dicarbonylmangan-Gruppierung; die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen liegen ähnlich wie die der zweikernigen Komplexe des Typs [CpMn(CO)₂]₂(L–L) (L–L = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,2-Bis(dimethylarsino)benzol) [13]. Die IR-Feststoffspektren von 4–6 lassen erkennen, dass die Schwefeldiimide (1–3) unverändert in die Komplexe (4–6) eingebaut werden.

Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren der Komplexe 4–6 stehen mit der vorgeschlagenen Zweikernstruktur in Einklang. Aus den IR- und NMR-spektroskopischen Daten geht jedoch nicht eindeutig hervor, ob die Schwefeldiimid-Brücken in

TABELLE 2

BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND -WINKEL (°) IN $S\{NP^iBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}_2$ (4)

S(1)–N(1)	1.535(2)	C(11)–C(12)	1.415(7)
S(1)–N(2)	1.494(3)	C(11)–C(15)	1.377(7)
		C(12)–C(13)	1.387(6)
N(1)–P(1)	1.736(3)	C(13)–C(14)	1.411(7)
N(2)–P(2)	1.708(3)	C(14)–C(15)	1.403(7)
		C(21)–C(22)	1.374(11)
Mn(1)–P(1)	2.278(1)	C(21)–C(25)	1.450(9)
Mn(2)–P(2)	2.261(1)	C(22)–C(23)	1.376(8)
		C(23)–C(24)	1.400(6)
		C(24)–C(25)	1.370(8)
Mn(1)–C(11)	2.132(5)		
Mn(1)–C(12)	2.153(5)		
Mn(1)–C(13)	2.166(3)	P(1)–C(100)	1.900(4)
Mn(1)–C(14)	2.147(3)	P(1)–C(140)	1.908(3)
Mn(1)–C(15)	2.125(5)	P(2)–C(200)	1.901(4)
Mn(2)–C(21)	2.114(7)	P(2)–C(240)	1.899(2)
Mn(2)–C(22)	2.118(4)		
Mn(2)–C(23)	2.157(4)	C(100)–C(110)	1.530(7)
Mn(2)–C(24)	2.156(4)	C(100)–C(120)	1.532(7)
Mn(2)–C(25)	2.128(5)	C(100)–C(130)	1.528(4)
		C(140)–C(150)	1.524(7)
Mn(1)–C(16)	1.761(3)	C(140)–C(160)	1.540(5)
Mn(1)–C(17)	1.761(2)	C(140)–C(170)	1.531(5)
Mn(2)–C(26)	1.768(4)	C(200)–C(210)	1.524(6)
Mn(2)–C(27)	1.758(5)	C(200)–C(220)	1.536(5)
		C(200)–C(230)	1.524(5)
C(16)–O(16)	1.159(4)	C(240)–C(250)	1.533(5)
C(17)–O(17)	1.161(3)	C(240)–C(260)	1.532(4)
C(26)–O(26)	1.157(5)	C(240)–C(270)	1.533(5)
C(27)–O(27)	1.150(7)		
N(1)–S(1)–N(2)	118.4(2)	C(23)–Mn(2)–C(27)	95.7(2)
		C(24)–Mn(2)–C(25)	37.3(2)
S(1)–N(1)–P(1)	119.8(2)	C(24)–Mn(2)–C(26)	139.1(2)
S(1)–N(2)–P(2)	151.3(1)	C(24)–Mn(2)–C(27)	129.3(2)
		C(25)–Mn(2)–C(26)	102.0(2)
N(1)–P(1)–Mn(1)	115.5(1)	C(25)–Mn(2)–C(27)	156.5(2)
N(2)–P(2)–Mn(2)	110.9(1)	C(26)–Mn(2)–C(27)	89.8(2)
N(1)–P(1)–C(100)	98.0(1)	Mn(1)–C(11)–C(12)	71.5(3)
N(1)–P(1)–C(140)	97.2(1)	Mn(1)–C(11)–C(15)	70.8(3)
N(2)–P(2)–C(200)	104.2(1)	Mn(1)–C(12)–C(11)	69.9(3)
N(2)–P(2)–C(240)	96.3(1)	Mn(1)–C(12)–C(13)	71.8(3)
		Mn(1)–C(13)–C(12)	70.8(2)
Mn(1)–P(1)–C(100)	116.3(1)	Mn(1)–C(13)–C(14)	70.2(2)
Mn(1)–P(1)–C(140)	116.6(1)	Mn(1)–C(14)–C(13)	71.6(2)
Mn(2)–P(2)–C(200)	117.3(1)	Mn(1)–C(14)–C(15)	70.0(2)
Mn(2)–P(2)–C(240)	116.5(1)	Mn(1)–C(15)–C(11)	71.4(3)
		Mn(1)–C(15)–C(14)	71.7(3)
C(100)–P(1)–C(140)	110.3(1)	Mn(2)–C(21)–C(22)	71.2(4)
C(200)–P(2)–C(240)	108.9(1)	Mn(2)–C(21)–C(25)	70.5(3)
		Mn(2)–C(22)–C(21)	70.9(3)
C(11)–Mn(1)–P(1)	154.4(1)	Mn(2)–C(22)–C(23)	72.8(2)
C(12)–Mn(1)–P(1)	115.9(1)	Mn(2)–C(23)–C(22)	69.7(2)
C(13)–Mn(1)–P(1)	95.9(1)	Mn(2)–C(23)–C(24)	71.0(2)
C(14)–Mn(1)–P(1)	110.6(1)	Mn(2)–C(24)–C(23)	71.1(2)
C(15)–Mn(1)–P(1)	148.1(1)	Mn(2)–C(24)–C(25)	70.3(2)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

C(16)–Mn(1)–P(1)	89.5(1)	Mn(2)–C(25)–C(21)	69.5(3)
C(17)–Mn(1)–P(1)	95.3(1)	Mn(2)–C(25)–C(24)	72.4(3)
C(21)–Mn(2)–P(2)	143.3(2)		
C(22)–Mn(2)–P(2)	152.4(2)	Mn(1)–C(16)–O(16)	176.7(3)
C(23)–Mn(2)–P(2)	115.0(1)	Mn(1)–C(17)–O(17)	173.0(3)
C(24)–Mn(2)–P(2)	92.2(1)	Mn(2)–C(26)–O(26)	173.5(3)
C(25)–Mn(2)–P(2)	104.3(1)	Mn(2)–C(27)–O(27)	175.0(4)
C(26)–Mn(2)–P(2)	96.8(1)		
C(27)–Mn(2)–P(2)	94.3(1)	C(12)–C(11)–C(15)	107.5(4)
		C(11)–C(12)–C(13)	108.5(4)
C(11)–Mn(1)–C(12)	38.6(2)	C(12)–C(13)–C(14)	107.6(4)
C(11)–Mn(1)–C(13)	63.9(2)	C(13)–C(14)–C(15)	107.4(4)
C(11)–Mn(1)–C(14)	63.9(2)	C(11)–C(15)–C(14)	109.0(5)
C(11)–Mn(1)–C(15)	37.7(2)	C(22)–C(21)–C(25)	107.5(6)
C(11)–Mn(1)–C(16)	115.8(2)	C(21)–C(22)–C(23)	108.9(5)
C(11)–Mn(1)–C(17)	87.0(2)	C(22)–C(23)–C(24)	108.2(5)
C(12)–Mn(1)–C(13)	37.5(2)	C(23)–C(24)–C(25)	109.0(4)
C(12)–Mn(1)–C(14)	63.4(2)	C(21)–C(25)–C(24)	106.4(5)
C(12)–Mn(1)–C(15)	63.5(2)		
C(12)–Mn(1)–C(16)	152.5(2)	P(1)–C(100)–C(110)	113.8(3)
C(12)–Mn(1)–C(17)	93.9(2)	P(1)–C(100)–C(120)	110.5(3)
C(13)–Mn(1)–C(14)	38.2(2)	P(1)–C(100)–C(130)	107.7(2)
C(13)–Mn(1)–C(15)	63.8(2)	P(1)–C(140)–C(150)	114.4(2)
C(13)–Mn(1)–C(16)	135.7(1)	P(1)–C(140)–C(160)	110.6(3)
C(13)–Mn(1)–C(17)	129.0(2)	P(1)–C(140)–C(170)	106.9(2)
C(14)–Mn(1)–C(15)	38.3(2)	P(2)–C(200)–C(210)	113.0(3)
C(14)–Mn(1)–C(16)	99.1(2)	P(2)–C(200)–C(220)	110.0(2)
C(14)–Mn(1)–C(17)	150.9(2)	P(2)–C(200)–C(230)	107.9(2)
C(15)–Mn(1)–C(16)	89.5(2)	P(2)–C(240)–C(250)	113.5(2)
C(15)–Mn(1)–C(17)	116.6(2)	P(2)–C(240)–C(260)	111.2(2)
C(16)–Mn(1)–C(17)	93.9(1)	P(2)–C(240)–C(270)	107.1(2)
C(21)–Mn(2)–C(22)	37.9(3)		
C(21)–Mn(2)–C(23)	63.1(2)	C(110)–C(100)–C(120)	110.4(4)
C(21)–Mn(2)–C(24)	63.8(2)	C(110)–C(100)–C(130)	106.8(3)
C(21)–Mn(2)–C(25)	40.0(2)	C(120)–C(100)–C(130)	107.3(3)
C(21)–Mn(2)–C(26)	86.5(2)	C(150)–C(140)–C(160)	109.3(3)
C(21)–Mn(2)–C(27)	122.3(2)	C(150)–C(140)–C(170)	106.9(3)
C(22)–Mn(2)–C(23)	37.5(2)	C(160)–C(140)–C(170)	108.6(3)
C(22)–Mn(2)–C(24)	63.5(2)	C(210)–C(200)–C(220)	109.4(3)
C(22)–Mn(2)–C(25)	64.8(2)	C(210)–C(200)–C(230)	108.1(3)
C(22)–Mn(2)–C(26)	110.0(2)	C(220)–C(200)–C(230)	108.2(3)
C(22)–Mn(2)–C(27)	92.1(2)	C(250)–C(240)–C(260)	109.2(3)
C(23)–Mn(2)–C(24)	37.9(2)	C(250)–C(240)–C(270)	106.2(3)
C(23)–Mn(2)–C(25)	63.5(2)	C(260)–C(240)–C(270)	109.3(3)
C(23)–Mn(2)–C(26)	147.1(2)		

einer signifikanten Verkürzung der *cis*-konfigurierten S=N-Doppelbindung (1.494(3) Å) gegenüber der *trans*-konfigurierten (1.535(2) Å), bei der der Winkel am Stickstoff 119.8(2)° beträgt. Die Abhängigkeit der S=N-Bindungslänge vom Bindungswinkel am Stickstoff wird auch bei anderen Schwefeldiimiden beobachtet [14,15]. Mit der Winkelaufweitung an N(2) geht auch eine Verkürzung der N(2)–P(2) Bindungslänge auf 1.708(3) Å einher (vgl. N(1)–P(1) 1.736(3) Å). Der Winkel am Schwefel hat mit 118.4(2)° einen für offenkettige Schwefeldiimide der *cis,trans*-Form zu erwartenden

Wert [4,16], ist aber gleichfalls durch den relativ sperrigen $P^tBu_2[Mn(CO)_2Cp]$ -Substituenten an der *cis*-S=N-Bindung leicht aufgeweitet, (um 3.5° , wenn man den kleinsten Winkel bei offenkettigen *cis,trans*-Schwefeldiimiden zugrunde legt) (vgl. [25]). Durch den sperrigen Substituenten an der *cis*-konfigurierten S=N-Bindung wird auch die coplanare Anordnung der Schwefeldiimideinheit mit den Phosphoratomen gestört. Die *cis*-S=N-Bindung ist um 12.3° tordiert (N(1)–S(1)–N(2)–P(2): $12.3(4)^\circ$), während die *trans*-S=N-Bindung nur eine vernachlässigbar geringe Torsion von 1.8° (N(2)–S(1)–N(1)–P(1): $178.2(1)^\circ$) aufweist.

Bedingt durch die unterschiedliche Konfiguration an den S=N-Bindungen sind die Konformationen an den N–P- und P–Mn-Bindungen in den beiden Molekülhälften von **4** unterschiedlich. Das Molekülfragment $[Cp(CO)_2Mn(1)]-P(1)^tBu_2NSN$ ist näherungsweise spiegelsymmetrisch. Die Konformation an der N(1)–P(1)-Bindung ist dergestalt, dass Mn(1) und S(1) annähernd synplanar sind (S(1)–N(1)–P(1)–Mn(1): $19.3(2)^\circ$) und die *t*-Butylreste jeweils antiklinal zu S(1) stehen (S(1)–N(1)–P(1)–C(100): $-104.9(2)^\circ$, S(1)–N(1)–P(1)–C(140): $143.3(2)^\circ$). Diese Konformation entspricht weitgehend der Geometrie, die an der analogen Bindung des bereits erwähnten Bis[di(*t*-butyl)thiophosphinyl]schwefeldiimids und der homologen Selenophosphinylverbindung beobachtet wird [10]. Die mittlere Abweichung der entsprechenden Torsionswinkel beträgt 12° . Anders als an der N(1)–P(1)-Bindung ist die Konformation an der N(2)–P(2)-Bindung: Hier stehen relativ zu S(1) ein *t*-Butylrest und der $[CpMn(CO)_2]$ -Rest synklinal (S(1)–N(2)–P(2)–C(200): $-51.4(3)^\circ$; S(1)–N(2)–P(2)–Mn(2): $75.7(3)^\circ$) und der zweite *t*-Butylrest antiplanar (S(1)–N(2)–P(2)–C(240): $-162.8(3)^\circ$). Im Vergleich zu den beiden Chalkogenaddukten nimmt die $[CpMn(CO)_2]$ -Gruppe die Position einer *t*-Butylgruppe ein; an der Stelle von S bzw. Se steht eine *t*-Butylgruppe; ausserdem findet eine Drehung um die N–P-Bindung von $23 \pm 4^\circ$ statt. Die unterschiedliche Konformation an den P–N-Bindungen in den beiden Molekülhälften von **4** führt auch zu Unterschieden bei den N–P–C- und N–P–Mn-Winkeln. Während die beiden *t*-Butylgruppen (C(140) und C(240)), die eine vergleichbare partielle Konformation bezüglich der N–P-Bindung aufweisen, sich im N–P–C-Winkel nur geringfügig ($\Delta 0.9^\circ$) unterscheiden, differieren der zweite N–P–C-Winkel und der N–P–Mn-Winkel in den beiden Molekülhälften um 6 bzw. 5° .

An der Mn(1)–P(1)-Bindung wird eine Konformation beobachtet, bei der der Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings und N(1) eine antiplanare partielle Konformation, die Carbonylgruppen und N(1) eine synklonale partielle Konformation ausbilden. Hierdurch wird erreicht, dass S(1) die Lücke zwischen den Carbonylgruppen einnehmen kann. Ganz anders sieht die Konformation an der Mn(2)–P(2)-Bindung aus: Hier bilden der Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings und N(2) eine partielle Konformation intermediär zwischen synplanar und synklinal (Torsionswinkel: -34.1°), eine Carbonylgruppe und N(2) stehen zwischen synklinal und antiklinal (Torsionswinkel: 100.7°), und die andere Carbonylgruppe und N(2) stehen antiplanar (Torsionswinkel: -162.8°). Die unterschiedliche Drehung der (bezüglich der Grobkonformation gleichen) $[CpMn(CO)_2]$ -Reste um die Mn–P-Bindungen hat signifikante Winkeldifferenzen an den Mn-Atomen zur Folge.

Die Konformation der $[CpMn(CO)_2P]$ -Fragmente entspricht derjenigen im Komplex $CpMn(CO)_2PPh_3$ [17], der sich von $CpMn(CO)_3$ [18] durch Ersatz einer Carbonylgruppe durch einen Phosphan-Liganden ableitet. Die Mn–C(Cp)-Abstände

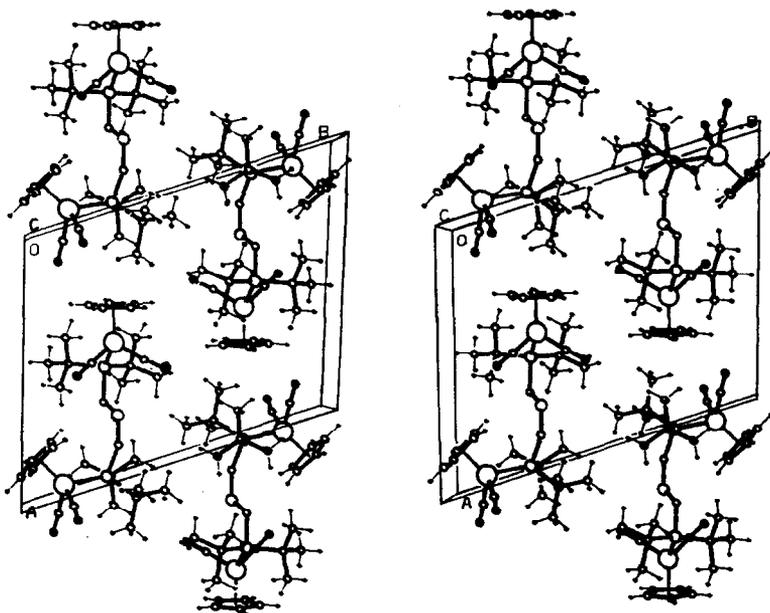


Fig. 2. Kristallpackung von $S\{NP^t\text{Bu}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\}_2$ (4) in einem stereoskopischen Bildpaar.

liegen in 4 im Bereich von 2.114(7)–2.166(3) Å bei einem Mittelwert von 2.140 Å, die C–C-Bindungslängen der Cyclopentadienylringe variieren von 1.370(8)–1.450(8) Å bei einem Mittelwert von 1.396 Å. Beide Mittelwerte kommen den entsprechenden Werten in $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (Mn–C 2.145, C–C 1.416 Å [17]) und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (Mn–C 2.124, C–C 1.388 Å [18]) sehr nahe. Unter dem Gesichtspunkt, dass die Mn–P-Abstände bei Mangan-Phosphankomplexen stark variieren [19], können trotz einer signifikanten Differenz von 0.034 Å die Mn–P-Abstände in 4 (im Mittel 2.270 Å) und der Mn–P-Abstand in $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (2.236(3) Å) als vergleichbar angesehen werden. Auch die Mn–C-Abstände zu den Carbonylgruppen (im Mittel 1.762 Å) und die C–O-Bindungslängen (im Mittel 1.157 Å) unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Vergleichsverbindungen $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ [17] und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ [18].

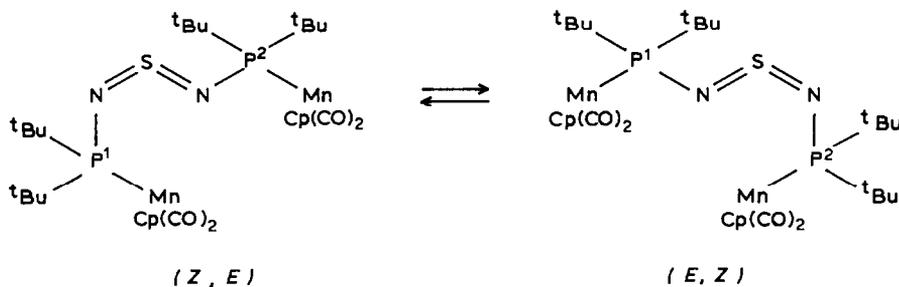
In Fig. 2 ist die Packung der Moleküle im Kristallverband dargestellt. Es treten keine auffallend kurzen zwischenmolekularen Kontaktabstände auf; die beschriebene Molekülkonformation wird offenbar von Packungseffekten nicht merklich beeinflusst.

NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe 4–6 zeigen in CDCl_3 -Lösung neben den Singulets der Cyclopentadienyl-Ringliganden (bei ca. δ 4.5) scharfe Signale für die *t*-Butylprotonen (bei ca. δ 1.3), die im Falle der phosphor-ständigen ^1Bu -Gruppen durch $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -Spin–Spin-Kopplung in ein Dublett aufgespalten sind.

Der über Bis(di-*t*-butylphosphino)schwefeldiimid verbrückte Komplex $S\{NP^t\text{Bu}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\}_2$ (4) lässt sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 -Lösung nur eine Sorte von Cyclopentadienyl-Liganden und von *t*-Butyl-Substituenten erkennen. Während das Cp-Signal jeweils als Singulett auftritt, sind die

Signale der *t*-Butylgruppen erwartungsgemäss durch $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ - bzw. $^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplung in Dubletts aufgespalten (Tab. 1). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur ein Singulett (181.4 ppm); bis hinab zu -50°C sind keine Anzeichen für eine Verbreiterung des Signals zu beobachten. Diese Befunde können sowohl mit dem Vorliegen des symmetrischen *trans,trans*-Isomeren (*E,E*) als auch mit einem dynamischen Gleichgewicht erklärt werden, bei dem eine (auf der NMR-Zeitskala) rasche *cis,trans* \rightleftharpoons *trans,cis*-Umwandlung stattfindet.



(Das ebenfalls symmetrische *cis,cis*-Isomere (*Z,Z*) kann aus sterischen Gründen ausser Betracht bleiben.) Für ein dynamisches *cis,trans* \rightleftharpoons *trans,cis*-Gleichgewicht in Lösung spricht zum einen, dass **4** auch im Festkörper in der *cis,trans*-Konfiguration vorliegt. Zum anderen zeigen ^{31}P -NMR-Untersuchungen von Chivers und Mitarbeitern [7], dass bei den analogen Zweikernkomplexen des Bis(diphenylphosphino)schwefeldiimids, $\text{S}\{\text{NPPh}_2[\text{ML}_n]\}_2$ ($\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_5$ und $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{-Mn}(\text{CO})_2$), ein Einfrieren der dynamischen Prozesse erst im Bereich von -50 bis -90°C beobachtet werden kann: Die Koaleszenztemperaturen liegen bei ca. -60°C , und erst bei ca. -90°C sind zwei wohl-aufgelöste Singulett für die beiden unterschiedlichen P-Atome zu sehen. Für das dem Komplex **4** am ehesten entsprechende Methylcyclopentadienylmangan-Derivat $\text{S}\{\text{NPPh}_2[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]\}_2$ wurde in Aceton- d_6 -Lösung eine Koaleszenztemperatur von -59°C und eine freie Aktivierungsenergie ("Barriere") der *cis,trans* \rightleftharpoons *trans,cis*-Umwandlung von 13.4 kcal/mol gefunden [7].

Im Gegensatz zu **4** zeigt der über Bis(di-*t*-butylarsino)schwefeldiimide verbrückte Komplex $\text{S}\{\text{NAs}^t\text{Bu}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\}_2$ (**6**) in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils zwei Sorten von Cyclopentadienyl-Ringliganden und von *t*-Butylsubstituenten (Tab. 1). Dies lässt sich mit dem Vorliegen eines starren *cis,trans*-Isomeren (*Z,E*) deuten. Offenbar erfolgt die *cis,trans* \rightleftharpoons *trans,cis*-Umwandlung bei **6** so viel langsamer als bei **4**, dass die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur noch die eingefrorene Struktur (unterhalb der Koaleszenztemperatur) anzeigen.

Ob der Komplex des gemischten Phosphino/Arsino-Schwefeldiimids, $\text{S}\{\text{NP}^t\text{Bu}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\}\{\text{NAs}^t\text{Bu}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\}$ (**5**), bei Raumtemperatur in CDCl_3 -Lösung als starres oder als fluktuierendes Molekül vorliegt, lässt sich bisher nicht eindeutig entscheiden; es werden sowohl für die Phosphino- als auch für die Arsino-Seite jeweils nur eine Sorte von Cp- und *t*-Bu-Gruppen gefunden. Allerdings entsprechen die Signale der $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{As}^t\text{Bu}_2$ -Einheit im ^{13}C -NMR-Spektrum nur einem der beiden möglichen Sätze, die bei **6** beobachtet wurden. Das bedeutet, dass zumindest die Arsino-Seite starr sein muss.

Die starke Aufweitung des P-N-S-Winkels ($151.3(1)^\circ$) an der *cis*-konfigurierten S=N-Doppelbindung der Festkörperstruktur von **4** macht ein leichtes Umklappen in

die *trans*-Konfiguration und damit die Bildung eines *trans,trans*-Isomeren (*E,E*) in Lösung wahrscheinlich. Es gibt aber bisher keine eindeutigen Beweise für das Auftreten von *trans,trans*-konfigurierten Schwefeldiimid-Zweikernkomplexen in den Lösungen von 4–6.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden routinemässig unter Schutzgas (N_2) und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Schwefeldiimide 1–3 wurde bereits früher beschrieben [9,11].

Zur Charakterisierung der Komplexe 4–6 standen folgende Spektrometer zur Verfügung: IR-Spektren: Perkin–Elmer 297; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle, 70 eV).

Darstellung der Komplexe

Darstellung von $S\{NP^iBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}_2$ (4). Eine gelbe Lösung von 450 mg (2.2 mmol) $CpMn(CO)_3$ in 200 ml THF wurde unter Druckausgleich 3 h bestrahlt. Die entstehende weinrote $[CpMn(CO)_2](THF)$ -Lösung wurde mit 350 mg (1 mmol) $S(NP^iBu_2)_2$ (1) versetzt und über Nacht (15 h) bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in wenig CH_2Cl_2 gelöst und über Dünnschichtplatten (Kieselgel TLC-60, GF_{254}) chromatographiert (Cyclohexan/THF 9/1 als Laufmittel). Die Hauptzone enthielt das luftbeständige Produkt 4, das aus Pentan umkristallisiert wurde. Weinrote Kristalle, Schmp. $179^\circ C$; Ausbeute 211 mg (30%).

Gef.: C, 51.11; H, 6.52; N, 3.99; P, 8.86; S, 4.53. $C_{30}H_{46}Mn_2N_2O_4P_2S$ (702.59) ber.: C, 51.29; H, 6.60; N, 3.99; P, 8.82; S, 4.56%.

In analoger Weise wurden 5 und 6 aus jeweils 450 mg (2.2 mmol) $CpMn(CO)_3$ und 1 mmol des Schwefeldiimids 2 bzw. 3 erhalten.

$S\{NP^iBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}\{NAS^iBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}$ (5). Schmp. $135^\circ C$; Ausbeute 224 mg (30%).

$S\{NAS^iBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}_2$ (6). Schmp. $162^\circ C$; Ausbeute 260 mg (33%). Gef.: C, 45.53; H, 5.89; As, 19.20; N, 3.69; S, 3.88. $C_{30}H_{46}As_2Mn_2N_2O_4S$ (790.48) ber.: C, 45.58; H, 5.87; As, 18.96; N, 3.54; S, 4.06%.

Röntgenstrukturanalysen

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 4 ($C_{30}H_{46}Mn_2N_2O_4P_2S$) wurde ein bei der Umkristallisation aus n-Pentan erhaltener, weinrot gefärbter Kristall mit den Dimensionen $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm auf einen Glasfaden aufgeklebt. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Einkristalldiffraktometer der Fa. Enraf–Nonius (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) über die Orientierungswinkel von 25 Reflexen im Θ -Bereich 9.8 – 16.3° bestimmt. Zwischen den alternativ möglichen triklinen Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ wurde aufgrund der Reflexstatistik zugunsten der zentrosymmetrischen ($P\bar{1}$) entschieden, die durch das Ergebnis der Strukturanalyse bestätigt wurde: a 13.918(2), b 16.001(2), c 8.547(1) Å, α 94.51(1), β 107.21(1), γ 106.33(1) $^\circ$; V 1717.46 Å³, $Z = 2$, D_x 1.358 g cm⁻³, D_o 1.35 g cm⁻³.

Für die Röntgenstrukturanalyse von 6 ($C_{30}H_{46}As_2Mn_2N_2O_4S$) wurde ein $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ mm grosses Bruchstück in einer Glaskapillare unter Ar-Schutzgas

präpariert. Die Gitterkonstanten wurden mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer über die Orientierungswinkel von 13 Reflexen im Θ -Bereich 6.0–15.0° bestimmt: $P\bar{1}$, a 14.041(3), b 16.115(3), c 8.606(2) Å, α 94.94(2), β 107.10(2), γ 105.74(2)°; V 1762.05 Å³, $Z = 2$, D_x 1.490 g cm⁻³, D_o 1.46 g cm⁻³.

Die bei **6** im Vergleich zu **4** nur geringfügige Vergrößerung der Achslängen von im Mittel 0.8% und die ebenfalls kaum differierenden interaxialen Winkel (Δ_{\max}

TABELLE 3

RELATIVE ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON S(NP^tBu₂[Mn(CO)₂Cp])₂ (**4**) (Die angegebenen Temperaturfaktoren errechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors)

Atom	x	y	z	B (Å ²)
S(1)	0.23863(5)	0.69296(4)	0.34846(8)	2.84(1)
N(1)	0.2998(2)	0.7376(1)	0.5305(3)	2.6(1)
P(1)	0.42887(5)	0.73735(4)	0.62273(8)	2.32(1)
C(100)	0.3999(2)	0.6500(2)	0.7556(4)	3.6(1)
C(110)	0.3440(4)	0.6723(3)	0.8749(5)	5.6(2)
C(120)	0.5019(4)	0.6320(4)	0.8514(7)	6.6(2)
C(130)	0.3252(3)	0.5641(2)	0.6386(5)	4.5(2)
C(140)	0.4831(2)	0.8528(2)	0.7549(4)	3.2(1)
C(150)	0.4049(4)	0.8783(3)	0.8260(5)	4.7(2)
C(160)	0.5858(3)	0.8626(3)	0.8980(6)	5.1(2)
C(170)	0.5093(3)	0.9185(2)	0.6409(5)	4.3(2)
N(2)	0.1266(2)	0.6920(1)	0.2744(3)	2.9(1)
P(2)	0.02255(5)	0.72732(4)	0.28022(8)	2.36(1)
C(200)	0.0109(2)	0.7111(2)	0.4926(4)	3.7(1)
C(210)	0.0429(4)	0.6325(3)	0.5525(6)	5.6(2)
C(220)	-0.1032(3)	0.6994(3)	0.4887(5)	5.2(2)
C(230)	0.0845(3)	0.7944(3)	0.6172(5)	4.8(2)
C(240)	-0.0845(2)	0.6337(2)	0.1164(3)	2.8(1)
C(250)	-0.0968(3)	0.5425(2)	0.1670(6)	4.5(2)
C(260)	-0.1920(2)	0.6499(2)	0.0712(5)	3.9(2)
C(270)	-0.0505(3)	0.6302(3)	-0.0383(4)	3.9(2)
Mn(1)	0.51393(3)	0.71068(3)	0.44342(5)	2.71(1)
C(11)	0.6203(3)	0.6582(3)	0.3649(6)	5.7(2)
C(12)	0.6272(3)	0.6421(3)	0.5277(6)	5.2(2)
C(13)	0.6625(2)	0.7228(3)	0.6335(5)	4.9(2)
C(14)	0.6783(2)	0.7900(3)	0.5374(6)	5.2(2)
C(15)	0.6520(3)	0.7485(3)	0.3727(6)	6.2(2)
C(16)	0.4626(2)	0.7815(2)	0.3203(3)	3.1(1)
O(16)	0.4326(2)	0.8284(1)	0.2358(3)	5.3(1)
C(17)	0.4118(2)	0.6143(2)	0.3242(4)	3.3(1)
O(17)	0.3519(2)	0.5492(1)	0.2383(3)	4.5(1)
Mn(2)	0.04617(3)	0.86506(3)	0.21934(6)	3.42(1)
C(21)	0.1446(4)	0.9656(4)	0.1370(9)	7.2(3)
C(22)	0.1269(4)	1.0030(3)	0.2717(9)	6.6(3)
C(23)	0.1696(3)	0.9688(2)	0.4085(7)	5.5(2)
C(24)	0.2135(3)	0.9070(2)	0.3587(6)	4.7(2)
C(25)	0.1989(3)	0.9026(3)	0.1922(7)	6.2(2)
C(26)	-0.0388(3)	0.8331(2)	0.0100(5)	4.8(2)
O(26)	-0.0925(2)	0.8207(2)	-0.1275(4)	6.9(2)
C(27)	-0.0590(3)	0.8798(2)	0.2800(6)	6.0(2)
O(27)	-0.1275(3)	0.8945(2)	0.3133(6)	11.2(2)

0.6°) zeigen ebenso wie ein Intensitätsvergleich ausgewählter Reflexe, dass die Kristalle von **6** mit denen von **4** isomorph sind. Hieraus leitet sich ab, dass die Moleküle von **4** und **6** isostrukturell sind.

Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer wurden für **4** im $\omega/2\theta$ -Abtastmodus 7555 unabhängige Reflexe im Bereich $0^\circ < \theta \leq 28.5^\circ$ vermessen. Die Reflexintensitäten wurden Lp- und absorptionskorrigiert ($\mu(\text{Mo-K}\alpha) 0.86 \text{ mm}^{-1}$, empirische Korrektur über PSI-Abtastungen von 9 Reflexen [20]). Von den aus den Rohdaten berechneten Strukturformfaktoren wurden 6422 als beobachtet ($|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$) eingestuft und zur Strukturverfeinerung herangezogen.

Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des SHELX-Programms [21], das im wesentlichen auch für die nachfolgenden Rechnungen herangezogen wurde (VAX 11/782-Rechner). Einer mit 591 phasierten *E*-Werten ($1.6 \leq |E| \leq 3.4$) berechneten *E*-Fourier-Synthese konnten die Positionen der Atome Mn, P und S entnommen werden. Eine sukzessive Differenz-Fourier-Synthese lieferte die Lagen der restlichen Nichtwasserstoffatome. Die Struktur wurde zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Einer bei einem *R*-Wert von 0.062 berechneten Differenz-Fourier-Synthese konnten die Lagen der H-Atome entnommen werden, die anschliessend mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen wurden. In den letzten Verfeinerungsschritten wurden 55 Reflexe $\|F_o| - |F_c|\| > 3.8$ nicht mehr berücksichtigt. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R_w -Wert von 0.044 ($R_G = 0.046$). Als Gewichtsschema wurde verwendet: $w = k/(\sigma^2(F_o) + 0.0003|F_o|^2)$.

Die Atomformfaktoren des Mangans wurden den International Tables for X-Ray Crystallography [22] entnommen; die übrigen Atomformfaktoren sind im SHELX-Programm [21] enthalten. Die Atomkoordinaten und aus den anisotropen berechnete isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome sind in Tab. 3 zusammengestellt. Weitere Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52048, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Herrn Prof. B. Wrackmeyer, Bayreuth, danken wir für Diskussionen, Herrn Prof. T. Chivers, Calgary (Canada), für nützliche Hinweise und Informationen über unveröffentlichte Ergebnisse. Für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie sind wir besonders dankbar.

Literatur

- 1 W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Süss-Fink, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 171.
- 2 W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Herrmann, G. Süss-Fink, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 183.
- 3 G. Süss-Fink, K. Guldner, M. Herberhold, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 447.
- 4 A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner und G. Süss-Fink, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 538 (1986) 21.

- 5 A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner und G. Süß-Fink, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 6 M. Herberhold, W. Bühlmeier, A. Gieren, T. Hübner und J. Wu, J. Organomet. Chem., 321 (1987) 51.
- 7 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, persönliche Mitteilung (1986); vgl. (a) Organometallics, 5 (1986) 819 und (b) J. Organomet. Chem., im Druck.
- 8 A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold und K. Guldner, Z. Anorg. Allg. Chem., 513 (1984) 160.
- 9 M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, Chem. Ber., 117 (1984) 1999.
- 10 M. Herberhold, W. Ehrenreich, A. Gieren, H. Betz und T. Hübner, Chem. Ber., 118 (1985) 1476.
- 11 M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier und K. Guldner, Chem. Ber., 119 (1986) 1424.
- 12 M. Herberhold, W. Ehrenreich, K. Guldner, W. Jellen, U. Thewalt und H.-P. Klein, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1383.
- 13 R.S. Nyholm, S.S. Sandhu und M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc., (1963) 5916.
- 14 A.J. Banister und J.A. Durrant, J. Chem. Res. (S), (1978) 150; J. Chem. Res. (M), (1978) 1912.
- 15 V. Lamm und A. Gieren, Acta Cryst., A40 (1984) C98.
- 16 A. Gieren und B. Dederer, Z. Anorg. Allg. Chem., 467 (1980) 68.
- 17 C. Barbeau, K.S. Dichmann und L. Ricard, Can. J. Chem., 51 (1973) 3027.
- 18 P.J. Fitzpatrick, Y. Le Page, J. Sedman und I.S. Butler, Inorg. Chem., 20 (1981) 2852.
- 19 W.K. Dean, G.L. Simon, P.M. Treichel und L.F. Dahl, J. Organomet. Chem., 50 (1973) 193.
- 20 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, Acta Cryst., A24 (1968) 351.
- 21 G.M. Sheldrick, SHELX-76 Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. Cambridge, England.
- 22 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Table 2.2B, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 23 M. Herberhold und W. Ehrenreich, Angew. Chem., 94 (1982) 637; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21 (1982) 633; Angew. Chem. Suppl., (1982) 1346.
- 24 Der bei der Umsetzung von $S(NAs^tBu_2)_2$ (3) mit $[CpMn(CO)_2](THF)$ zu $S\{NAs^tBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}_2$ (6) zunächst entstehende Einkernkomplex $S(NAs^tBu_2)\{NAs^tBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}$ wurde röntgenographisch untersucht. Er besitzt eine *cis,trans*-Konfiguration: T. Hübner und A. Gieren, Z. Krist., 174 (1986) 95.
- 25 Auch im kürzlich beschriebenen [7a] Molybdänkomplex $S(NPPh_2[Mo(CO)_5])_2$, der den Schwefeldiimid-Brückenliganden ebenfalls in einer *cis,trans*-Konfiguration (*Z,E*) enthält, wird die Aufweitung des Winkels am N-Atom der *cis*-konfigurierten S=N-Doppelbindung beobachtet, sie ist jedoch weniger dramatisch als in 4. (*cis*-Seite: P-N-S 130.8(2)°, P-N 1.706(3) und S=N 1.515(3) Å; *trans*-Seite: P-N-S 117.9(2)°, P-N 1.732(3) und S=N 1.529(4) Å). Der Winkel am zentralen Schwefelatom beträgt 116.0(2)°.