

## Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden

### XX \*. Heterometallische Zweikern- und Dreikernkomplexe mit verbrückenden Thiocarbonyl- und Methylthiocarbin-Liganden. Die Kristall- und Molekülstruktur von $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)[\mu-CMn(CO)_2C_5H_5]Mn(CO)C_5H_5$

H. Werner\*, O. Kolb\*\* und P. Thometzek

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Dezember 1987)

#### Abstract

The thiocarbonylmetal complexes  $C_5H_5M(PR_3)CS$  (I–III) react with  $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$  to give the heterometallic dinuclear compounds  $C_5H_5(PR_3)M(\mu-CO)(\mu-CS)Mn(CO)C_5H_5$  (IV–VI). Subsequent addition of a second  $C_5H_5Mn(CO)_2$  unit to the sulfur atom of the bridging CS ligand in IV–VI leads to the formation of the trinuclear complexes  $C_5H_5(PR_3)M(\mu-CO)(\mu-CMn(CO)_2C_5H_5)Mn(CO)C_5H_5$  (VII–IX) in excellent yield. The compound  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)(\mu-CSCr(CO)_5)Mn(CO)C_5H_5$  (X) which contains three different transition metal atoms has been similarly prepared. The reaction of  $C_5H_5(PMe_3)M(\mu-CO)(\mu-CS)Mn(CO)C_5H_5$  (IV, VI) with methyl triflate followed by addition of  $NH_4PF_6$  gives the  $PF_6$  salts of the cationic dinuclear carbyne complexes  $[C_5H_5(PMe_3)M(\mu-CO)(\mu-CMn(CO)C_5H_5)]^+$  (XI, XII). Displacement of the phosphine ligand in XI by cyanide produces the neutral compound  $C_5H_5(CN)Co(\mu-CO)(\mu-CMn(CO)C_5H_5)$  (XIII) which reacts with  $CF_3SO_3Me$  in presence of  $NH_4PF_6$  to give  $[C_5H_5(CNMe)Co(\mu-CO)(\mu-CMn(CO)C_5H_5)]PF_6$  (XIV). The crystal and molecular structure of  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)(\mu-CMn(CO)_2C_5H_5)Mn(CO)C_5H_5$  (VII) has been determined. The central  $CoC_2Mn$  fragment is bent, and because of the different electronic configurations of cobalt and manganese and also the different acceptor properties of CO and CS, it shows unequal metal-to-carbon distances. The two cyclopentadienyl rings of the central Co–Mn unit are in a *cis* position.

\* Für XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Teil der Dissertation O. Kolb, Universität Würzburg 1983.

## Zusammenfassung

Die Thiocarbonyl-Metallkomplexe  $C_5H_5M(PR_3)CS$  (I–III) reagieren mit  $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$  zu den heterometallischen Zweikernverbindungen  $C_5H_5(PR_3)M(\mu-CO)(\mu-CS)Mn(CO)C_5H_5$  (IV–VI). Die anschliessende Addition einer zweiten  $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Einheit an das Schwefelatom des verbrückenden CS-Liganden von IV–VI führt in sehr guter Ausbeute zur Bildung der Dreikernkomplexe  $C_5H_5(PR_3)M(\mu-CO)(\mu-CSMn(CO)_2C_5H_5)Mn(CO)C_5H_5$  (VII–IX). Die Verbindung  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)(\mu-CSCr(CO)_5)Mn(CO)C_5H_5$  (X), die drei verschiedene Übergangsmetallatome enthält, wird auf ähnliche Weise hergestellt. Die Reaktion von  $C_5H_5(PMe_3)M(\mu-CO)(\mu-CS)Mn(CO)C_5H_5$  (IV, VI) mit Methyltriflat gefolgt von der Addition von  $NH_4PF_6$  ergibt die  $PF_6^-$ -Salze der kationischen zweikernigen Carbin-Komplexe  $[C_5H_5(PMe_3)M(\mu-CO)(\mu-CSMn(CO)C_5H_5)]^+$  (XI, XII). Durch Austausch des Phosphinliganden in XI gegen  $CN^-$  wird die Neutralverbindung  $C_5H_5(CN)Co(\mu-CO)(\mu-CSMn(CO)C_5H_5)$  (XIII) gebildet, die mit  $CF_3SO_3Me$  in Gegenwart von  $NH_4PF_6$  zu  $[C_5H_5(CNMe)Co(\mu-CO)(\mu-CSMn(CO)C_5H_5)]PF_6$  (XIV) reagiert. Die Kristall- und Molekülstruktur von  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)(\mu-CSMn(CO)_2C_5H_5)Mn(CO)C_5H_5$  (VII) wurde bestimmt. Das zentrale  $CoC_2Mn$ -Fragment ist gewinkelt und zeigt aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration des Cobalts und Mangans und der unterschiedlichen Akzeptoreigenschaften von CO und CS ungleiche Metall–Kohlenstoff-Abstände. Die zwei Cyclopentadienylringe der zentralen Co–Mn-Einheit nehmen eine *cis*-Position ein.

Wir haben in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dass Komplexe des Typs  $C_5H_5Co(PMe_3)L$  mit  $L = PMe_3, P(OMe)_3, CO, CNR, C_2H_4$  etc. Metall-Basen sind und mit Lewis-Säuren bereitwillig unter oxidativer Addition reagieren [2]. Als ein interessantes Resultat ergab sich dabei, dass die Carbonylcobalt-Verbindung  $C_5H_5Co(PMe_3)CO$  nicht nur Reaktionen mit konventionellen elektrophilen Substraten wie Alkyl- oder Acylhalogeniden [3], sondern auch eine solche mit den Lewis-aciden 16-Elektronen-Fragmenten  $[C_5H_5Mn(CO)_2]$  und  $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2]$  eingeht, wobei in sehr guter Ausbeute die Zweikernkomplexe  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)(C_5H_4R)$  mit  $R = H$  und  $CH_3$  entstehen [4,5]. Diese Verbindungen sind wiederum wertvolle Ausgangssubstanzen für die Darstellung einkerniger Cyclopentadienylcobalt(I)- und -cobalt(III)-Komplexe, unter denen der Metalla-Heterocyclus  $C_5H_5(PMe_3)CoS_5$  heraussticht [6].

Nachdem es uns gelungen war, nach der Carbonyl- auch die Thiocarbonyl-Verbindung  $C_5H_5Co(PMe_3)CS$  herzustellen [7,8], wollten wir herausfinden, ob auch diese mit  $[(C_5H_4R)Mn(CO)_2]$  reagiert und einen Zweikernkomplex mit einer CO- und einer CS-Brücke bildet. Verbindungen des Typs  $[C_5H_5(CO)M]_2(\mu-CO)(\mu-CS)$  ( $M = Fe, Ru$ ) sind bekannt und im Arbeitskreis von Angelici durch Umsetzung von  $[C_5H_5M(CO)_2CS]^+$  mit  $NaH$  oder von  $[C_5H_5M(CO)_2]^-$  mit  $(PhO)_2CS$  synthetisiert worden [9,10]. Stone et al. [11] beschrieben gleichzeitig mit uns [12] Zweikernkomplexe der Zusammensetzung  $[L_nM](\mu-CO)(\mu-CS)[M'L'_n]$ , in denen die Brückenliganden zwei verschiedene Metallatome (Mangan und Platin) verknüpfen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir ausführlich über die Darstellung der Heterometall-Zweikernverbindungen  $C_5H_5(PR_3)M(\mu-CO)(\mu-CS)Mn(CO)C_5H_5$

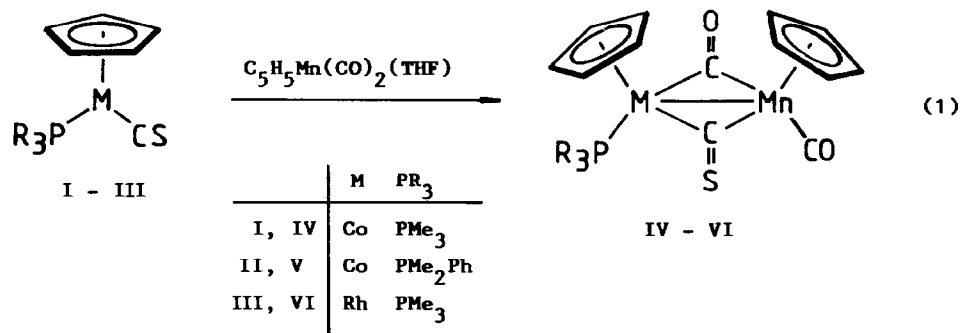
sowie über ihre Reaktionen mit Elektrophilen, die sowohl zu  $\mu$ -Carbin-Komplexen als auch zu Clustern mit zwei bzw. drei unterschiedlichen Metallatomen führen. Über die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen liegt bereits eine Kurzmitteilung vor [12].

### Synthese und Eigenschaften der Zweikernkomplexe $C_5H_5(PR_3)M(\mu-CO)(\mu-CS)Mn(CO)C_5H_5$

Die ausgehend von  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ ,  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  und  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  hergestellten Komplexe  $C_5H_5M(PR_3)CS$  (I–III) reagieren mit dem bei Bestrahlung von  $C_5H_5Mn(CO)_3$  in THF erhaltenen Teilchen  $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$  in guter Ausbeute (50–75%) zu den Zweikernverbindungen  $C_5H_5(PR_3)M(\mu-CO)(\mu-CS)Mn(CO)C_5H_5$  (IV–VI). Diese bilden schwarze (M = Co) bzw. dunkelrote (M = Rh) luftstabile Feststoffe, die in den meisten organischen Solvenzien mässig bis gut löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Bei der Umsetzung von I und  $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$  im Molverhältnis 1/1 bildet sich in geringer Menge (Ausbeute ca. 5%) auch der Dreikernkomplex VII, der – wie später noch beschrieben – unter geänderten Reaktionsbedingungen aus I und  $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$  nahezu quantitativ entsteht.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen IV–VI bestätigen den in Gl. 1 angegebenen Strukturvorschlag. In den  $^1H$ -NMR-Spektren findet man für die Cyclopentadienylprotonen jeweils zwei Signale, von denen dasjenige der  $C_5H_5M$ -Einheit durch Kopplung mit dem Phosphoratom des Phosphans in ein Dublett (im Fall von VI durch zusätzliche RhH-Kopplung in ein Dublett-von-Dubletts) aufgespalten ist. Im Unterschied zu dem  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $C_5H_5(PMe_2Ph)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_5$  [5b] zeigt dasjenige von V zwei Signale für die Methylprotonen des Phosphanliganden, was mit der asymmetrischen Umgebung des Cobaltatoms in dem durch zwei verschiedene Liganden verbrückten Komplex übereinstimmt.

Eine Isomerisierung der Zweikernverbindungen IV–VI ist nicht nachweisbar. Für die Eisen- und Ruthenium-Komplexe der Zusammensetzung  $[C_5H_5(CO)M]_2(\mu-CO)(\mu-CS)$  und  $[C_5H_5(CO)M]_2(\mu-CS)_2$  weisen temperaturabhängige NMR-Messungen darauf hin [9,10], dass in Lösung *cis/trans*-Isomere vorliegen, deren Umwandlungsgeschwindigkeit von M = Ru nach M = Fe abnimmt. Für  $[C_5H_5(CO)Fe]_2(\mu-CS)_2$  ist eine chromatographische Trennung der beiden Isomeren gelungen [9a]. Die  $^1H$ -NMR-Spektren von IV und V in Toluol- $d_8$  verändern sich im Temperaturbereich von  $-75$  bis  $+70^\circ C$  nicht, so dass eine starre Struktur anzunehmen

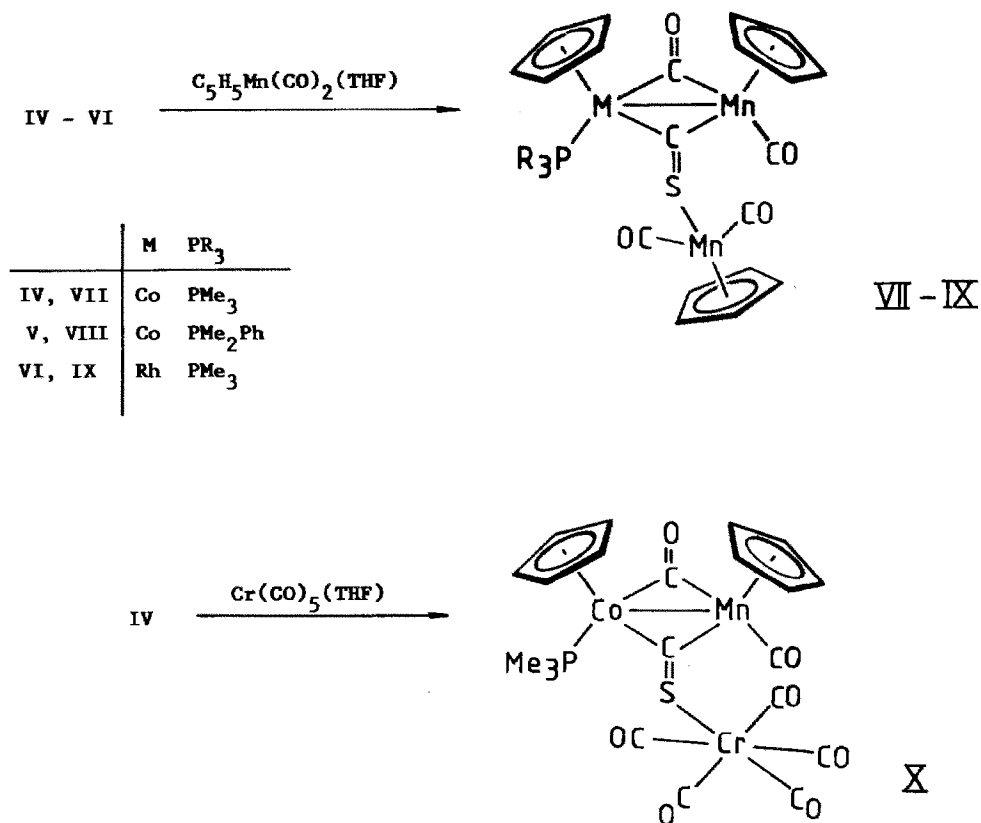


ist. Wir vermuten, dass IV und VI ebenso wie die Verbindungen  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4R$  ( $R = H$  [5b],  $CH_3$  [13]) in der *cis*-Konfiguration vorliegen, die auch in dem zentralen Teil des Dreikernkomplexes VII (siehe unten) anzutreffen ist.

### Reaktionen der Zweikernkomplexe IV–VI mit Elektrophilen

Aus früheren Untersuchungen von Angelici [14] und von uns [15] ist bekannt, dass die Schwefelatome verbrückender Thiocarbonyl-Liganden nucleophil sind und sowohl kationische als auch neutrale Elektrophile addieren können. Aufgrund dieser Erkenntnis lag es nahe, auch Reaktionen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Komplexe IV–VI mit Lewis-Säuren durchzuführen. Die Bereitschaft von IV, zumindest ein 16-Elektronen-Fragment wie z.B.  $[C_5H_5Mn(CO)_2]$  zu addieren, hatte bereits die Bildung von VII als Nebenprodukt der Umsetzung von I und  $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$  bewiesen.

Bei der Einwirkung eines Moläquivalents  $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$  auf die Verbindungen IV–VI entstehen die Dreikernkomplexe VII–IX in sehr guter Ausbeute. Auf analoge Weise ist die Verbindung X, die *drei* verschiedene Metallatome enthält, zugänglich. Alle nach Schema 1 erhaltenen Produkte sind schwerer löslich als die zu ihrer Herstellung verwendeten Ausgangssubstanzen IV–VI, ergeben jedoch trotzdem – zumindest im Fall von VII, IX und X – die berechneten Molpeaks in den Massenspektren.



Schema 1

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR- und IR-Daten der Komplexe IV–X (<sup>1</sup>H: für IV, VI, VII und X in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, sonst in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; δ in ppm, TMS int.; J in Hz. IR: für VII in CS<sub>2</sub>, für IX und X in Nujol, sonst in KBr; ν in cm<sup>-1</sup>)

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR						IR	
	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> M) <sup>a</sup>	J(PH)	J(RhH)	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn)	δ(PR) <sub>3</sub>	J(PH)	ν(CO)	ν(CS)
IV	4.60(d)	0.8		4.56(s)	0.80(d)	10.0	1900, 1777	1106
V	4.80(d)	0.8		4.73(s)	1.23(d)[3H]	10.0	1913, 1788	1094
					1.42(d)[3H]	10.0		
					7.72(m)[5H]			
VI	5.14(dd)	1.0	0.6	4.55(s)	1.04(dd) <sup>b</sup>	10.5	1903, 1771	1102
VII	4.40(d)	0.7		4.55(s)	0.65(d)	10.2	1950, 1913,	1050
				4.80(s) <sup>c</sup>			1855, 1800	
VIII	4.78(d)	0.8		4.55(s)	1.20(d)[3H]	10.0	1918, 1900,	1028
				5.08(s) <sup>c</sup>	1.50(d)[3H]	10.0	1836, 1788	
					7.53(m)[5H]			
IX	5.55(dd)	1.1	0.6	4.57(s)	1.40(dd) <sup>b</sup>	11.0	1920, 1890,	1055
				5.08(s) <sup>c</sup>			1840, 1785	
X	4.64(d)	0.8		4.32(s)	0.57(d)	10.4	2050, 1978,	1037
							1930, 1907,	
							1870, 1790	

<sup>a</sup> IV, V, VII, VIII, X: M = Co; VI, IX: M = Rh. <sup>b</sup> J(RhH) 1.1 Hz. <sup>c</sup> C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Protonen von SMn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Fragment.

Die IR-Spektren von VII–IX (siehe Tab. 1) zeigen jeweils 4 ν(CO)-Banden, wovon drei im Bereich endständiger und eine im Bereich verbrückender CO-Gruppen liegen. Daneben findet man eine ν(CS)-Schwingung bei 1030–1050 cm<sup>-1</sup>, die gegenüber derjenigen der Zweikernverbindungen IV–VI nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Ein ähnlicher Trend wird auch bei den Komplexen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)Fe]<sub>2</sub>(μ-CO)(μ-CSM(CO)<sub>5</sub>) (M = Cr, W) und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)Fe]<sub>2</sub>(μ-CO)(μ-CS) beobachtet [14]; er deutet auf eine Übernahme von Elektronendichte durch das am Schwefel gebundene 16-Elektronen-Fragment hin.

Die Umsetzungen der aus IV und VI erhaltenen Dreikernkomplexe VII und IX mit Trimethylphosphan führen nicht zu einem Ligandenaustausch von CO gegen PMe<sub>3</sub>, sondern zu einer Abspaltung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PMe<sub>3</sub> und zur Rückbildung von IV und VI. Eine weitere Fragmentierung der zweikernigen Verbindungen durch PMe<sub>3</sub> unter Bruch der CO- und CS-Brücken findet nicht statt. Die Rückreaktion von VII und IX zu IV und VI ist vom präparativen Standpunkt insofern interessant, als es zur Darstellung von IV und VI einfacher ist, die Thiocarbonyl-Komplexe mit einem Überschuss an C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(THF) umzusetzen statt mit der genau stöchiometrischen Menge des THF-Addukts. Es entstehen so ausschliesslich die Dreikernverbindungen VII und IX, die mit PMe<sub>3</sub> quantitativ unter Abspaltung der am Schwefel gebundenen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>-Einheit zu IV und VI reagieren. Auf diese Weise werden auch Ausbeuteverluste bei der Trennung von IV und VII bzw. von VI und IX durch Umkristallisation vermieden.

Die Verbindungen IV und VI reagieren ebenfalls mit Methyltriflat, wobei sich praktisch quantitativ die kationischen Komplexe [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)M(μ-CO)(μ-CSMe)Mn(CO)C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> bilden; sie werden nach Umfällen mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Form der dunkelgrünen (M = Co) bzw. dunkelroten (M = Rh) Hexafluorophosphate XI und XII isoliert. Beide Verbindungen sind durch Elementaranalysen und Leitfähig-

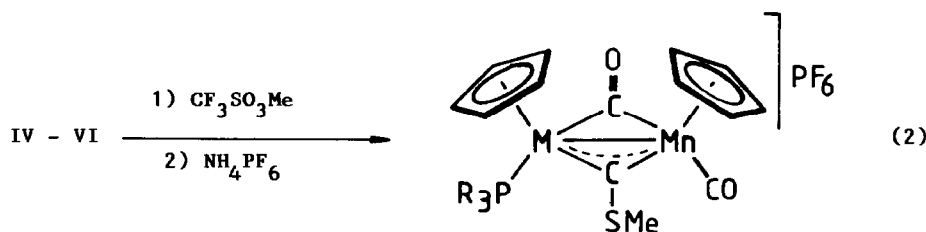
Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR- und IR-Daten der Komplexe XI–XIV (<sup>1</sup>H: für XIII in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, sonst in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; δ in ppm, TMS int.; J in Hz. IR: in KBr; ν in cm<sup>-1</sup>)

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR						IR		
	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> M) <sup>a</sup>	J(PH)	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn)	δ(PMe <sub>3</sub> )	J(PH)	δ(CSMe)	ν(CO)	ν(CSMe)	ν(CN)
XI	5.35(d)	0.8	5.29(s)	1.28(d)	10.8	3.44(d) <sup>b</sup>	1968, 1833	1006	
XII	5.77(dd) <sup>c</sup>	1.3	5.22(s)	1.47(dd) <sup>c</sup>	11.0	3.35(br)	1957, 1824	1009	
XIII	5.25(s)		5.12(s)			3.43(s)	1945, 1818	1010	2105
XIV	5.45(s)		5.25(s)	<sup>d</sup>		3.48(s)	1966, 1882, 1865	1014	2215

<sup>a</sup> XI, XIII, XIV: M = Co; XII: M = Rh. <sup>b</sup> J(PH) 0.5 Hz. <sup>c</sup> J(RhH) 0.5 Hz. <sup>d</sup> δ(CNMe) 3.27(s).

keitsmessungen charakterisiert. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von XI und XII erscheint das Signal der Methylprotonen des verbrückenden Methylthiocarbin-Liganden bei relativ tiefem Feld; es ist durch PH-Kopplung (für XII durch PH- und RhH-Kopplung) zu einem Dublett (für XII zu einem Dublett-von-Dubletts) aufgespalten (Tab. 2). Die Tieffeldverschiebung der ν(CS)-Schwingung gegenüber den Ausgangskomplexen IV und VI kann als Stütze für den in Gl. 2 angegebenen Strukturvorschlag gewertet werden. Strukturell mit XI und XII eng verwandte Verbindungen der Zusammensetzung [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)Fe)<sub>2</sub>(μ-CO)(μ-CSMe)]PF<sub>6</sub> haben Quick und Angelici beschrieben; sie liegen vermutlich ebenso wie XI und XII in der *cis*-Konfiguration vor [16].



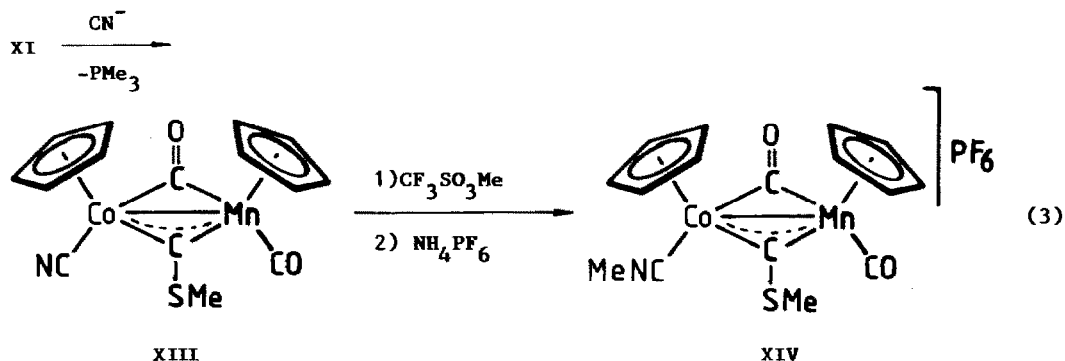
XI : M = Co;

XII : M = Rh

Studien zur Reaktivität der μ-Methylthiocarbin-Komplexe wurden exemplarisch mit der Verbindung XI durchgeführt. Diese ist ebenso wie IV gegenüber Trimethylphosphan ziemlich inert und ergibt nicht ein entsprechendes Substitutionsprodukt. Mit Methylisonitril entsteht ein Produktgemisch, in dem der unten beschriebene Komplex XIV nur in Spuren vorliegt. Ebenso unbefriedigend verläuft die Reaktion von XI mit Methylolithium. Es lassen sich spektroskopisch keine Anhaltspunkte dafür finden, dass eine Addition des Methylcarbanions an dem Carbin-Kohlenstoffatom eintritt und sich eine neutrale μ-Carben-Verbindung bildet. Knox und Mitarbeiter [17a] war eine entsprechende Umwandlung des μ-Carbinliganden von [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)Ru)<sub>2</sub>(μ-CMe<sub>2</sub>)(μ-CMe)]<sup>+</sup> in eine μ-Carben-Gruppierung gelungen. Ähnliche Befunde liegen auch von anderen Arbeitskreisen vor [17b–e].

Eine sehr eindeutige Reaktion findet bei Zugabe von KCN zu einer Lösung von XI in Methanol/Aceton statt. Es entsteht dabei der Neutralkomplex XIII (siehe Gl. 3), der in Form eines fast schwarzen, feinkristallinen Feststoffs isoliert wird. Seine

Bildung zeigt, dass offensichtlich eine Substitution des Trimethylphosphans durch das Cyanid-Ion gegenüber einer Addition des Nucleophils an dem Carbin-C-Atom begünstigt ist. Möglicherweise wird beim Angriff des Cyanids zuerst eine Zwischenstufe gebildet, in der nach Öffnung der CO-Brücke beide Liganden,  $\text{PMe}_3$  und  $\text{CN}^-$ , am Cobalt koordiniert sind und aus der dann die Abspaltung des Phosphans erfolgt.



Mit Methyltriflat reagiert XIII unter Addition des Methyl-Carbeniumions an der Cyanogruppe, die dadurch in einen Methylisocyanid-Liganden umgewandelt wird. Der nach Umfällen mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  erhaltene Komplex XIV bildet dunkelgrüne, luftstabile Kristalle, die in polaren organischen Solvenzien wie Aceton oder Nitromethan gut löslich sind. Die spektroskopischen Daten von XIII und XIV sind in Tab. 2 angegeben.

#### Molekülstruktur von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-CO})[\mu\text{-CSMn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]\text{Mn}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5$ (VII)

Der Dreikernkomplex VII, dessen Aufbau in Fig. 1 gezeigt ist, lässt sich als Addukt der beiden Molekülbausteine  $\text{A} = \text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CS})\text{Mn}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5$  (isoliert in Form von IV) und  $\text{B} = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  auffassen. Die Struktur von A kann sehr gut mit dem Aufbau der von uns durch Röntgenstrukturanalysen charakterisierten Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5$  (XV) [5b] und  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-CS})_2\text{CoC}_5\text{H}_5$  (XVI) [18] verglichen werden. Die beiden Cyclopentadienylringe in A sind ebenso wie in XV *cis*-ständig und bilden einen Interplanarwinkel von  $84.7^\circ$  (in XV:  $88.2^\circ$ ). Wie in XV und XVI findet man auch in A eine nicht-kristallographische Spiegelebene E(1), die durch die Atome Co, Mn(1), P, C(2) und die Mittelpunkte der beiden Fünfringe M(1) und M(2) geht. Die durch die Atome Co, C(1), Mn(1) [E(2)] und Co, C(5) und Mn(1) [E(3)] bestimmten Brückenebenen sind symmetrisch zu dieser Spiegelebene hin gefaltet [E(1)/E(2) =  $75.5^\circ$ , E(1)/E(3) =  $75.3^\circ$ ] und schliessen einen Winkel von  $150.8^\circ$  ein.

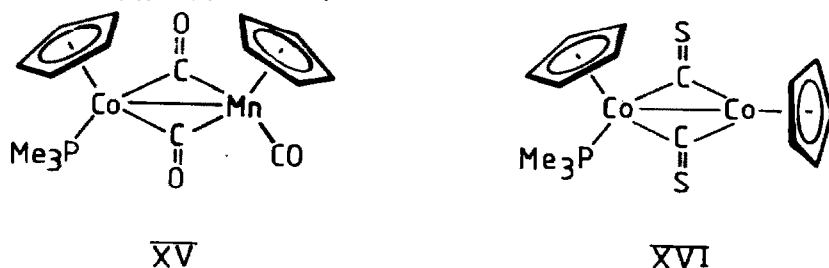
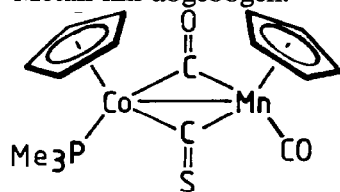


Tabelle 3

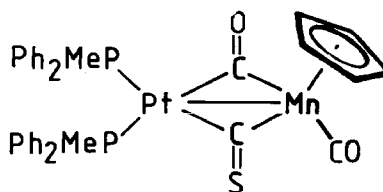
Interatomare Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in VII

Co–Mn(1)	252.2(2)	Mn(1)–C(1)	187.4(10)	Mn(2)–C(16)	205.6(13)
Co–P	218.7(3)	Mn(1)–C(2)	178.1(9)	Mn(2)–C(17)	206.1(15)
Co–C(1)	210.9(8)	Mn(1)–C(5)	183.8(8)	Mn(2)–C(18)	211.2(12)
Co–C(5)	190.4(8)	Mn(1)–C(11)	214.0(12)	Mn(2)–C(19)	210.1(10)
Co–C(6)	207.7(13)	Mn(1)–C(12)	213.8(13)	Mn(2)–C(20)	205.5(13)
Co–C(7)	211.0(10)	Mn(1)–C(13)	213.0(16)	C(1)–O(1)	116.2(12)
Co–C(8)	211.7(12)	Mn(1)–C(14)	215.9(25)	C(2)–O(2)	113.3(12)
Co–C(9)	211.8(11)	Mn(1)–C(15)	212.0(17)	P–C(21)	184.2(11)
Co–C(10)	210.4(10)	Mn(2)–S	229.7(3)	P–C(22)	184.5(10)
S–C(5)	164.8(8)			P–C(23)	184.5(11)
C(1)–Co–Mn(1)	46.7(3)	Mn(1)–Co–P	107.7(8)	C(4A)–Mn(2)–S	93.5(1)
C(5)–Co–Mn(1)	46.5(3)	C(1)–Co–P	92.6(3)	C(4B)–Mn(2)–S	101.7(1)
C(1)–Mn(1)–Co	55.0(3)	C(5)–Co–P	91.2(3)	C(3A)–Mn(2)–C(3B)	89.9(5)
C(5)–Mn(1)–Co	48.8(3)	Co–C(1)–O(1)	127.5(7)	C(4A)–Mn(2)–C(4B)	79.9(1)
C(1)–Co–C(5)	89.4(4)	Mn(1)–C(1)–O(1)	154.1(8)	C(3A)–Mn(2)–C(4A)	41.9(5)
C(1)–Mn(1)–C(5)	99.1(4)	Mn(1)–C(5)–S	149.6(5)	C(3B)–Mn(2)–C(4B)	30.2(1)
C(1)–Mn(1)–C(2)	89.2(4)	Mn(2)–C(5)–S	125.4(4)	C(21)–P–C(22)	103.0(5)
C(5)–Mn(1)–C(2)	93.7(4)	Mn(2)–C(2)–O(2)	173.2(9)	C(21)–P–C(23)	105.2(5)
C(5)–S–Mn(2)	122.2(1)	C(3A)–Mn–S	87.9(5)	C(22)–P–C(23)	102.4(5)
		C(3B)–Mn–S	102.7(1)		

Die Abstände der Metallatome Co und Mn(1) zu den Brücken-Kohlenstoffatomen C(1) und C(5) unterscheiden sich beträchtlich (siehe Tab. 3). Die beiden M–C-Bindungen zu dem Kohlenstoffatom C(5) sind um 20.5 bzw. 3.6 pm kürzer als die entsprechenden M–C-Bindungen zu C(1), was auf die bessere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Thiocarbonyl- im Vergleich zum Carbonyl-Liganden hinweist. Die M–C–O- bzw. M–C–S-Winkel liegen für M = Mn(1) bei 154.1(8) bzw. 149.6(5) $^{\circ}$ , für M = Co dagegen bei wesentlich kleineren Werten (127.5(7) bzw. 125.4(4) $^{\circ}$ ). Nach einem Vorschlag von Colton und McCormick [19] wird eine CO-Gruppe in einem M(CO)M-Segment bei einem Abstandsunterschied der M–C-Bindungen von 30 pm und einer Differenz der M–C–O-Winkel von 20 $^{\circ}$  als asymmetrisch-, bei grösseren Unterschieden als semi-verbrückend bezeichnet. Nach dieser Einteilung könnte man im Fall von A vom Vorliegen sowohl einer asymmetrisch-verbrückenden Carbonyl- als auch Thiocarbonyl-Gruppe sprechen, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass die unterschiedlichen Atomradien des Cobalts und des Mangans einen gewissen Beitrag zu den Abstandswerten leisten. In der von Stone et al. [11] beschriebenen Mn–Pt-Zweikernverbindung  $C_5H_5(CO)Mn(\mu-CO)(\mu-CS)Pt(PMePh_2)_2$  (XVII) liegen ebenfalls asymmetrische CO- und CS-Brücken vor; auch hier sind wie in A die C–O- und C–S-Bindungen zum elektronenreicheren Metall hin abgelenkt.



A



XVII



Zur Erklärung der Asymmetrie in dem  $\text{CoC}_2\text{Mn}$ -Fragment des Molekülbausteins A von VII sei darauf hingewiesen, dass bei einer gleichmässigen Verteilung der Bindungselektronen der Brückenliganden auf die beiden Metallatome und bei einer Vernachlässigung einer Co–Mn-Bindung das Cobaltatom eine 18-Elektronen- und das Manganatom eine 16-Elektronen-Konfiguration besitzen würde. Am Mangan bestünde somit ein Elektronenmangel, der einerseits durch eine verstärkte Wechselwirkung mit den Brückenliganden, andererseits durch eine Donorbindung vom elektronenreicheren Cobaltatom Co zu Mn(1) ausgeglichen werden könnte. Der relativ kurze Co–Mn-Abstand von 252.2(2) pm macht das Vorliegen einer Co–Mn-Bindung wahrscheinlich. Durch Arbeiten von uns [5,13,18–22] und von anderen Gruppen [23–26] sind in letzter Zeit weitere Vertreter unsymmetrischer [18 + 16]-Elektronen-Komplexe bekannt geworden, insbesondere solche mit einer [Cp-(PR<sub>3</sub>)M]-Einheit (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; M = Co, Rh) als elektronenreichem Fragment.

Der Molekülbaustein B ist an A über das Schwefelatom der CS-Brücke gebunden. Die beiden endständigen CO-Liganden an Mn(2) stehen senkrecht zueinander. Durch eine Fehlordnung bedingt, findet man für jede Carbonylgruppe zwei Positionen, die zueinander einen Winkel von 36° einschliessen. Für die Winkel S–Mn(2)–C ergeben sich dadurch zwei unterschiedliche Wertepaare von ca. 90 und 102°, ganz ähnlich, wie man es auch bei der Dimangan-Verbindung  $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{SMn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  (90 und 103.1°) findet [27].

Das Abziehen von Elektronendichte vom Schwefel durch die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn-Gruppe hat eine Dehnung der C–S-Bindung zur Folge. Der C–S-Abstand in VII (164.8(8) pm) ist somit grösser als die C–S-Abstände in den Komplexen XVII (161.8(8) pm) [11] und XVI (155(2) und 159(2) pm) [18], in denen die Schwefelatome keine Donorbindung eingehen. Eine vergleichbare C=S-Bindungsaufweitung wie in VII ist auch in der oben schon erwähnten Verbindung  $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{SMn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  ( $d(\text{C}-\text{S})$  165.6(6) pm) festzustellen [27].

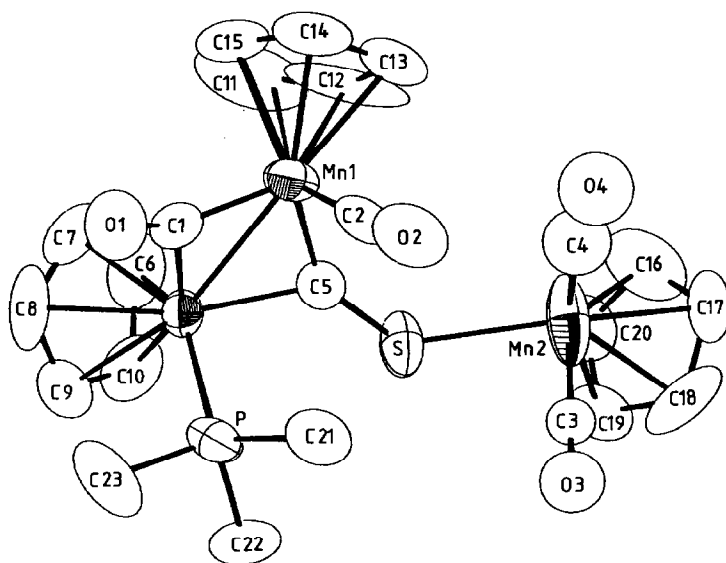


Fig. 1. Molekülstruktur von VII.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen I–III erfolgte nach Literaturangabe [8].

### Darstellung der Zweikernkomplexe $C_5H_5(PR_3)M(\mu-CO)(\mu-CS)Mn(CO)C_5H_5$ (IV–VI)

Eine Lösung von 250 mg (1.20 mmol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  in 100 ml THF wird bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlt, danach mit 1.0 mmol I, II oder III versetzt und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und in 10 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral, Akt.stufe III) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert, das Eluat im Vakuum zur Trockne gebracht und das Rohprodukt in 5 ml THF gelöst. Nach Überschichten der THF-Lösung mit Hexan und vorsichtigem Abkühlen auf 0 °C bilden sich schwarze (IV, V) bzw. dunkelrote (VI) luftstabile Kristalle. Sie werden abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

IV: Ausbeute 307 mg (73%); Schmp. 163 °C (Zers.). MS:  $m/e$  ( $I_T$ ) 420 (4;  $M^+$ ), 364 (2;  $M^+ - 2CO$ ), 288 (3;  $M^+ - 2CO - PMe_3$ ), 220 (99;  $C_5H_5Mn(CO)_2CS^+$ ), 200 (22;  $C_5H_5Co(PMe_3)^+$ ), 192 (26;  $C_5H_5Mn(CO)CS^+$ ), 189 (100;  $Co(C_5H_5)_2^+$ ), 164 (98;  $C_5H_5Mn(CS)^+$ ). (Gef.: C, 45.83; H, 4.76; Co, 13.33; Mn, 13.37.  $C_{16}H_{19}CoMnO_2PS$  ber.: C, 45.75; H, 4.56; Co, 13.02; Mn, 13.07%).

V: Ausbeute 246 mg (51%); Schmp. 112 °C (Zers.). (Gef.: C, 52.24; H, 4.50; Co, 12.00; Mn, 11.01.  $C_{21}H_{21}CoMnO_2PS$  ber.: C, 52.30; H, 4.39; Co, 12.22; Mn, 11.39%).

VI: Ausbeute 297 mg (64%); Schmp. 204 °C (Zers.). MS:  $m/e$  ( $I_T$ ) 464 (23;  $M^+$ ), 408 (100;  $M^+ - 2CO$ ), 392 (9;  $M^+ - CO - CS$ ), 364 (5;  $M^+ - 2CO - CS$ ), 332 (13;  $M^+ - 2CO - PMe_3$ ), 244 (21;  $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$ ), 233 (11;  $Rh(C_5H_5)_2^+$ ), 220 (26;  $C_5H_5Mn(CO)_2CS^+$ ), 168 (48;  $C_5H_5Rh^+$ ), 164 (48;  $C_5H_5Mn(CS)^+$ ), 120 (96;  $C_5H_5Mn^+$ ). (Gef.: C, 41.28; H, 4.08; Mn, 11.68; Rh, 21.95.  $C_{16}H_{19}MnO_2PRhS$  ber.: C, 41.40; H, 4.13; Mn, 11.84; Rh, 22.17%).

### Darstellung der Dreikernkomplexe $C_5H_5(PR_3)M(\mu-CO)(\mu-CSMn(CO)_2C_5H_5)Mn(CO)C_5H_5$ (VII–IX)

Eine Lösung von 300 mg (1.50 mmol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  in 100 ml THF wird bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlt, danach mit 1.0 mmol IV, V oder VI versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 h wird zu dem Reaktionsgemisch noch einmal eine Lösung von  $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$ , hergestellt durch Bestrahlung von 300 mg (1.50 mmol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  in 100 ml THF, zugegeben und die Lösung 24 h gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen, getrocknet und in 15 ml THF gelöst. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat mit Hexan überschichtet und auf 0 °C gekühlt. Die gebildeten schwarzen (VI, VII) bzw. dunkelroten (VIII) Kristalle werden nochmals aus THF/Hexan umkristallisiert.

VII: Ausbeute 561 mg (94%); Schmp. 131 °C (Zers.). MS:  $m/e$  ( $I_T$ ) 596 (1;  $M^+$ ), 420 (5;  $M^+ - C_5H_5(CO)_2Mn$ ), weitere Fragmentierung sehr ähnlich wie diejenige von IV, 120 (100;  $C_5H_5Mn^+$ ). (Gef.: C, 46.56; H, 4.39; Co, 9.79; Mn, 18.31.  $C_{23}H_{24}CoMn_2O_4PS$  ber.: C, 46.72; H, 4.09; Co, 9.97; Mn, 18.58%).

VIII: Ausbeute 402 mg (61%); Schmp. 127° C (Zers.). (Gef.: C, 51.25; H, 3.98; Co, 8.81; Mn, 16.60.  $C_{30}H_{29}CoMn_2O_4PS$  ber.: C, 51.08; H, 3.98; Co, 8.95; Mn, 16.69%).

IX: Ausbeute 442 mg (69%); Schmp. 173° C (Zers.). MS:  $m/e$  ( $I_r$ ) 640 (3;  $M^+$ ), 464 (12;  $M^+ - C_5H_5(CO)_2Mn$ ), weitere Fragmentierung sehr ähnlich wie diejenige von VI, 120 (100;  $C_5H_5Mn^+$ ). (Gef.: C, 43.02; H, 4.03; Mn, 17.23; Rh, 16.25.  $C_{23}H_{24}Mn_2O_4PRhS$  ber.: C, 43.15; H, 3.78; Mn, 17.16; Rh, 16.07%).

*Darstellung von  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)(\mu-CSCr(CO)_5)Mn(CO)C_5H_5$  (X)*

Eine Lösung von 327 mg (1.50 mmol)  $Cr(CO)_6$  in 100 ml THF wird bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlt, danach mit 420 mg (1.0 mmol) IV versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und zweimal aus THF/Hexan umkristallisiert. Man erhält schwarze, ziemlich luftstabile Kristalle. Ausbeute 227 mg (37%); Schmp. 145° C (Zers.). MS:  $m/e$  ( $I_r$ ) 612 (1;  $M^+$ ), 420 (4;  $M^+ - Cr(CO)_5$ ), weitere Fragmentierung sehr ähnlich wie diejenige von IV, 120 (100;  $C_5H_5Mn^+$ ). (Gef.: C, 41.67; H, 3.21; Co, 9.58; Cr, 8.33; Mn, 8.91.  $C_{21}H_{19}CoCrMnO_7PS$  ber.: C, 41.20; H, 3.13; Co, 9.63; Cr, 8.49; Mn, 8.97%).

*Darstellung der Komplexe  $[C_5H_5(PMe_3)M(\mu-CO)(\mu-CMe)Mn(CO)C_5H_5]PF_6$  (XI, XII)*

Eine Lösung von 0.5 mmol IV bzw. VI in 10 ml Benzol/Ether (1/1) wird unter kräftigem Rühren mit 0.055 ml (0.5 mmol)  $CF_3SO_3Me$  versetzt. Es entsteht sofort ein Niederschlag, der nach 10 min Stehen von der überstehenden Lösung durch Abdekantieren getrennt, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das Rohprodukt wird in 2 ml Methanol gelöst und die Lösung mit 98 mg (0.6 mmol)  $NH_4PF_6$  in 1 ml Methanol versetzt. Nach vorsichtiger Zugabe von 5–10 ml Ether bilden sich dunkelgrüne (XI) bzw. dunkelrote (XII) Kristalle, die nach 12-stündigem Stehen abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

XI: Ausbeute 263 mg (90%); Zers. Pkt. 171° C. Äquivalentleitfähigkeit ( $CH_3NO_2$ ):  $\Lambda$  74.5  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . (Gef.: C, 34.94; H, 3.82; Co, 10.19; Mn, 9.26.  $C_{17}H_{22}CoF_6MnO_2P_2S$  ber.: C, 35.19; H, 3.72; Co, 10.15; Mn, 9.47%).

XII: Ausbeute 270 mg (87%); Zers. Pkt. 208° C. Äquivalentleitfähigkeit ( $CH_3NO_2$ ):  $\Lambda$  76.3  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . (Gef.: C, 31.94; H, 2.99; Mn, 8.86; Rh, 16.69.  $C_{17}H_{22}F_6MnO_2P_2RhS$  ber.: C, 32.71; H, 3.55; Mn, 8.80; Rh, 16.49%).

*Darstellung von  $C_5H_5(CN)Co(\mu-CO)(\mu-CMe)Mn(CO)C_5H_5$  (XIII)*

Eine Lösung von 173 mg (0.30 mmol) XI in 8 ml Methanol/Aceton (3/1) wird mit 20 mg (0.36 mmol) KCN versetzt und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht ein feinkristalliner dunkler Niederschlag. Die Lösung wird auf ca. 3 ml eingengt und die Niederschlagsbildung durch Zugabe von 5 ml Ether und 10 ml Hexan vervollständigt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Rückstand mit 2 ml Wasser und wenig Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 73 mg (64%); Schmp. 153° C (Zers.). (Gef.: C, 47.25; H, 3.82; Co, 14.75; Mn, 13.68; N, 3.59; Molmasse 359.  $C_{15}H_{13}CoMnNO_2S$  ber.: C, 46.77; H, 3.40; Co, 15.30; Mn, 14.26; N, 3.64%; Molmasse 385.21).

Tabelle 4

Atomparameter von VII. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:  $T = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Co	0.2738(1)	0.0698(1)	0.4618(1)	3.7(1)	3.5(1)	2.8(1)	-0.3(1)	0.4(1)	0.0(1)
Mn(1)	0.3595(1)	0.2954(2)	0.5319(1)	3.7(1)	4.0(1)	4.4(1)	-0.9(1)	2.0(1)	-0.3(1)
Mn(2)	0.4752(1)	-0.0364(2)	0.7855(1)	6.8(1)	5.1(1)	5.3(1)	3.0(1)	-2.4(1)	-1.8(1)
S	0.3888(1)	-0.0741(3)	0.6425(1)	4.9(1)	4.1(1)	4.2(1)	0.7(1)	-0.7(1)	-0.1(1)
P	0.2126(1)	0.0452(3)	0.5513(2)	3.9(1)	5.6(1)	5.0(1)	-1.7(1)	1.5(1)	-0.4(1)
O(1)	0.2208(4)	0.4123(8)	0.4231(5)	5.8(4)	4.7(3)	8.0(4)	1.9(3)	0.5(3)	1.7(3)
O(2)	0.3424(4)	0.4532(9)	0.6954(5)	8.0(5)	7.9(5)	7.3(4)	-2.7(4)	4.4(4)	-4.2(4)
C(1)	0.2678(5)	0.3306(10)	0.4611(6)	5.7(5)	3.1(4)	4.1(4)	-0.6(4)	1.3(4)	0.8(3)
C(2)	0.3470(4)	0.3837(11)	0.6327(6)	4.2(5)	4.7(5)	5.2(5)	-2.1(4)	1.8(4)	-2.1(4)
C(3A)	0.4059	-0.0156	0.8446	3.6					
C(3B)	0.4848	0.1601	0.7902	7.1					
C(4A)	0.5294	0.1184	0.7278	10.2					
C(4B)	0.4569	0.1440	0.8173	7.3					
C(5)	0.3545(4)	0.0813(10)	0.5706(5)	3.2(4)	4.5(4)	3.5(3)	0.0(4)	1.3(3)	-0.3(3)
C(6)	0.2056(6)	-0.0885(17)	0.3661(8)	6.7(7)	6.8(7)	4.8(5)	-3.1(6)	0.8(5)	-1.6(5)
C(7)	0.2681(8)	-0.1668(12)	0.3998(7)	9.6(8)	4.0(5)	4.9(5)	0.1(6)	2.0(6)	0.0(4)
C(8)	0.3111(6)	-0.0692(17)	0.3720(7)	7.7(7)	7.1(6)	4.1(4)	1.4(7)	1.9(5)	-1.8(5)
C(9)	0.2751(8)	0.0623(15)	0.3220(7)	11.0(9)	6.5(6)	2.8(4)	-1.6(8)	2.6(6)	-0.2(4)
C(10)	0.2107(7)	0.0472(17)	0.3184(7)	7.9(8)	8.2(8)	3.0(4)	1.4(7)	-1.4(5)	-1.1(5)
C(11)	0.4587(5)	0.4008(15)	0.5809(8)	3.6(5)	7.7(7)	8.1(7)	-2.1(5)	2.4(5)	-0.3(6)
C(12)	0.4153(6)	0.5069(14)	0.5160(9)	6.9(7)	8.7(7)	8.7(7)	-3.0(6)	4.4(6)	-0.5(6)
C(13)	0.3936(8)	0.4192(24)	0.4325(9)	9.8(9)	13.8(12)	5.8(6)	-6.0(10)	4.4(7)	0.8(8)
C(14)	0.4149(12)	0.2649(29)	0.4374(15)	17.6(20)	16.2(17)	13.5(14)	-11.5(14)	12.1(14)	-11.4(14)
C(15)	0.4561(7)	0.2538(14)	0.5237(15)	7.2(8)	3.9(6)	23.7(17)	-1.9(5)	11.9(11)	-2.9(8)
C(16)	0.5651(6)	-0.0967(13)	0.8906(8)	7.0(7)	4.9(6)	5.2(5)	-0.2(5)	-2.5(5)	1.2(4)
C(17)	0.5696(6)	-0.1318(18)	0.8062(11)	5.2(7)	9.7(9)	12.1(10)	-0.5(7)	3.7(7)	-1.6(8)
C(18)	0.5268(6)	-0.2473(13)	0.7635(7)	6.4(6)	4.7(5)	6.2(5)	-0.1(5)	1.5(5)	-1.6(4)
C(19)	0.4889(6)	-0.2917(12)	0.8126(8)	6.8(7)	4.4(5)	7.4(7)	-2.3(5)	1.0(6)	-0.2(5)
C(20)	0.5149(8)	-0.1965(18)	0.8977(8)	14.9(12)	9.0(8)	5.0(6)	0.3(9)	4.8(7)	2.9(6)
C(21)	0.2093(6)	-0.1702(13)	0.5900(7)	8.3(7)	6.4(6)	7.7(6)	-2.5(6)	2.6(6)	2.5(5)
C(22)	0.2367(5)	0.1630(14)	0.6633(6)	7.6(7)	9.4(7)	4.6(5)	-4.0(6)	3.3(5)	-3.2(5)
C(23)	0.1227(5)	0.1064(15)	0.4891(8)	2.6(4)	10.5(8)	9.9(7)	-0.2(5)	1.5(5)	-2.9(6)

*Darstellung von  $[C_5H_5(CNMe)Co(\mu-CO)(\mu-CSMe)Mn(CO)C_5H_5]PF_6$  (XIV)*

Eine Lösung von 84 mg (0.22 mmol) XIII in 5 ml  $CH_2Cl_2$  wird unter kräftigem Rühren mit 0.025 ml (0.22 mmol)  $CF_3SO_3Me$  versetzt; dabei tritt eine Farbänderung von Rotbraun nach Grün ein. Nach Zugabe von 15 ml Ether bildet sich ein dunkler Niederschlag, der von der Mutterlauge getrennt, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Er wird in 3 ml Methanol gelöst, die Lösung wird mit 49 mg (0.3 mmol)  $NH_4PF_6$  versetzt und langsam auf  $0^\circ C$  gekühlt. Man erhält dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle. Ausbeute 39 mg (35%); Zers.Pkt.  $209^\circ C$ . Äquivalentleitfähigkeit ( $CH_3NO_2$ ):  $\Lambda$   $72.1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 35.68; H, 3.27; Co, 9.78; N, 2.54.  $C_{16}H_{16}CoF_6MnNO_2S$  ber.: C, 35.25; H, 2.96; Co, 10.81; N, 2.57%).

*Röntgenstrukturanalyse von VII*

Einkristalle in Form dunkelvioletter Würfel wurden aus THF/Hexan erhalten. Ein Exemplar mit den Abmessungen  $0.22 \times 0.20 \times 0.17$  mm wurde auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer vermessen. Zelldaten: Monoklin,  $a$  2118.0(12),  $b$  807.2(3),  $c$  1507.9(5) pm,  $\beta$  110.85(4) $^\circ$ ,  $V$   $2407.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$ . Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $Z = 4$ );  $\rho$ (ber.) 1.645,  $\rho$ (exp.) 1.64 g/cm<sup>3</sup>. 3779 gemessene Reflexe (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung;  $\lambda$  71.069 pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan) im Bereich  $20^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ . Die Messdaten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\mu$  19.7 cm<sup>-1</sup>) unterworfen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (Multan) und lieferte zunächst die Koordinaten von Co, Mn(1), Mn(2), S und P. Die übrigen Atome wurden mehreren Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, die Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet. Im Verlauf der Strukturlösung ergab sich, dass die beiden CO-Gruppen an Mn(2) fehlgeordnet vorlagen. Die Position der fehlgeordneten Atome konnte bestimmt werden; sie wurden mit halber Besetzung in das Strukturmodell aufgenommen. Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren (Atomformfaktoren für ungeladene Atome 1t. International Tables) konvergierte gegen  $R_1 = 0.069$  und  $R_2 = 0.066$  für 2697 Strukturfaktoren ( $I \geq 2.96\sigma(I)$ ). Für Angabe der Atomparameter siehe Tab. 4. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52844, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrach sind wir für die Massenspektren, Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für Elementaranalysen und Herrn Prof. Dr. U. Schubert sowie Herrn Dr. Ch. Burschka für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse sehr zu Dank verbunden.

**Literatur**

- 1 H. Otto, M. Ebner und H. Werner, J. Organomet. Chem., 311 (1986) 63.
- 2 Für einen Überblick siehe: H. Werner, Angew. Chem., 95 (1983) 932; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 927.

- 3 A. Spencer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 219.
- 4 H. Werner und B. Juthani, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 211.
- 5 (a) K. Leonhard und H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 649; (b) K. Leonhard, B. Juthani, H. Otto und H. Werner, Publikation in Vorbereitung.
- 6 Ch. Burschka, K. Leonhard und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 30.
- 7 H. Werner und O. Kolb, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 865.
- 8 O. Kolb und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 49.
- 9 (a) J.W. Dunker, J.S. Finer, J. Clardy und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) C49; (b) T.A. Wnuk und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1173.
- 10 M.H. Quick und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 231.
- 11 J.C. Jeffery, H. Razay und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1733.
- 12 O. Kolb und H. Werner, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 202.
- 13 G. Evrard, unveröffentlichte Ergebnisse (1978).
- 14 R.E. Wagner, R.A. Jacobson, R.J. Angelici und M.H. Quick, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) C35.
- 15 (a) H. Werner und K. Leonhard, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 627; (b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1654.
- 16 M.H. Quick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1123.
- 17 (a) R.E. Colborn, D.L. Davies, A.F. Dyke, A. Endesfelder, S.A.R. Knox, A.G. Orpen und D. Plass, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2661; (b) M.R. Awang, J.C. Jeffery und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2091; (c) C.P. Casey, P.J. Fagan und W.H. Miles, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1134; (d) J.A.K. Howard, J.C. Jeffery, M. Laguna, R. Navarro und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 751; (e) K.A. Mead, I. Moore, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2083.
- 18 H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 421.
- 19 R. Colton und M.J. McCormick, *Coord. Chem. Rev.*, 31 (1980) 1; siehe hierzu auch: C.P. Horwitz und D.F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.*, 23 (1984) 219.
- 20 H. Werner, B. Heiser, B. Klingert und R. Dölfel, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 179.
- 21 (a) H. Werner und B. Klingert, *J. Organomet. Chem.*, 223 (1982) 365; (b) H. Werner, B. Klingert, R. Zolk und P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 97.
- 22 H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C5.
- 23 (a) W.H. Hersh und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6992; (b) W.H. Hersh, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5834.
- 24 F. Faraone, G. Bruno, S.L. Schiavo, P. Piraino und G. Bombieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1819.
- 25 (a) M.L. Aldridge, M. Green, J.A.K. Howard, G.N. Pain, S.J. Porter, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1333; (b) R.D. Barr, M. Green, K. Marsden, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 507.
- 26 R.D. Barr, T.B. Marder, A.G. Orpen und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 112.
- 27 V.G. Andrianov, Yu.T. Struchkov, P.V. Petrovskii, E.I. Fedin, D.N. Kursanov, S.P. Dolgova und V.N. Setkina, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 183.