

## Verbindungen mit zwei $-\text{SMn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Zentren: Getrennte Radikale oder S–S-Bindungen?

Horst Braunwarth, Patrizia Lau, Gottfried Huttner <sup>\*</sup>, Martin Minelli, D. Günauer, Laszlo Zsolnai, Ibrahim Jibril und Kaspar Evertz <sup>\*</sup>

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Germany)*

(Eingegangen den 12. November 1990)

### Abstract

The complexes  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^{\cdot}$  ( $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}^*$ ) are without exception stable as mononuclear radical complexes. The compounds  $\text{L}(\text{CO})_2\text{MnS}(\text{X})\text{SMn}(\text{CO})_2\text{L}$  ( $\text{X} = (\text{CH}_2)_2$  **1**,  $(\text{CH}_2)_3$  **2**,  $(\text{CH}_2)_4$  **3**,  $1,3\text{-C}_6\text{H}_4$  **4**) were examined in order to find out whether a dimerization of the radicals  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^{\cdot}$  might be induced by intramolecular forces: **1** and **4** are diradicals while **2** and **3** are diamagnetic molecules containing S–S-bonds in relatively unstrained five and six membered cycles. NMR- and EPR-spektra show the partial rupture of these bonds. Cyclic voltammetry reveals two reversible oxidation peaks for all the compounds **1–4**. Reversible reduction signals, however, are only observed for the complexes **1** and **4** which have no S–S-bond; the reduction of the compounds **2** and **3** is irreversible because it induces scission of the S–S-bond. The preparative oxidation of **4a** ( $\text{L} = \text{Cp}'$ ) using  $\text{AgPF}_6$  leads to the tetranuclear dication  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']_2^{2+}$  (**5**), the spectra of which document a trigonal planar coordination of both sulfur centers. The results are further substantiated by X-ray analyses of **2**, **3** and **4**.

### Zusammenfassung

Die Komplexe  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^{\cdot}$  ( $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}^*$ ) sind ohne Ausnahme als einkernige Radikal-Komplexe stabil. An den Verbindungen  $\text{L}(\text{CO})_2\text{MnS}(\text{X})\text{SMn}(\text{CO})_2\text{L}$  ( $\text{X} = (\text{CH}_2)_2$  **1**,  $(\text{CH}_2)_3$  **2**,  $(\text{CH}_2)_4$  **3**,  $1,3\text{-C}_6\text{H}_4$  **4**) wurde überprüft, ob eine Dimerisierung der Radikale  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^{\cdot}$  durch innermolekulare Kräfte erreicht werden könnte: **1** und **4** sind Diradikale, während **2** und **3** unter Ausbildung relativ spannungsarmer fünf- und sechsgliedriger Ringe diamagnetische Moleküle mit S–S-Bindung sind. NMR- und EPR-Spektren zeigen, daß diese Bindungen in Lösung teilweise aufbrechen. Bei der cyclovoltammetrischen Oxidation zeigen alle Verbindungen **1–4** zwei reversible Oxidationspeaks. Reversible Reduktionssignale werden dagegen nur an den Komplexen **1** und **4** beobachtet, in denen keine S–S-Bindung vorliegt; die Reduktion der Komplexe **2** und **3** ist irreversibel, da sie zur Spaltung der S–S-Bindung führt. Die präparative Oxidation von **4a** ( $\text{L} = \text{Cp}'$ ) mit  $\text{AgPF}_6$  führt zum vierkernigen Dikation  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']_2^{2+}$  (**5**), dessen Spektren die trigonal-planare Koordination beider Schwefel-Zentren belegen. Die Ergebnisse werden weiter durch Strukturanalysen der Verbindungen **2**, **3** und **4** untermauert.

<sup>\*</sup> Herrn Prof. Dr. E. Weiss zum Geburtstag gewidmet.

## Einleitung

Die Verbindungen  $[L(CO)_2MnSR]'$  ( $L = Cp, Cp', Cp^*$ ) [1,2] sind insofern ungewöhnlich, als sie ohne Ausnahme als einkernige paramagnetische Komplexe vorliegen [3]. Bei ihren Selen-Homologen  $[L(CO)_2MnSeR]_n$  ( $n = 1, 2$ ) beobachtet man einen Übergang zwischen einkernigen paramagnetischen und zweikernigen diamagnetischen Komplexen [2,3], während alle bisher charakterisierten Tellur-Homologen  $[L(CO)_2MnTeR]_2$  im Festkörper diamagnetische Zweikernkomplexe sind [4,5].

Diese Beobachtungen legen die Interpretation nahe, daß der Absolutbetrag der freien Reaktionsenthalpie für die Reaktion  $2 [L(CO)_2MnER] \rightleftharpoons [L(CO)_2MnER]_2$  ( $E = S, Se, Te; L = Cp, Cp', Cp^*$ ) klein ist.

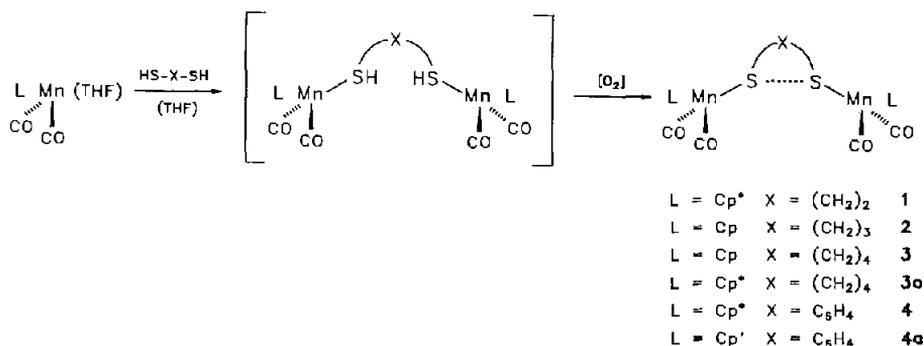
Mit der Synthese der Komplexe  $L(CO)_2MnS(X)SMn(CO)_2L$  ( $X = (CH_2)_2$  **1**,  $(CH_2)_3$  **2**,  $(CH_2)_4$  **3**;  $L = Cp, Cp', Cp^*$ ) wollten wir überprüfen, ob durch die hierbei mögliche Ringbildung die Reaktionsentropie so geändert werden könnte, daß sich zweikernige diamagnetische Verbindungen mit Schwefel-Schwefel-Bindung isolieren ließen. Als Vergleichsverbindung sollte in  $L(CO)_2MnS(C_6H_4)SMn(CO)_2L$  (**4**) ein zweikerniger Komplex dargestellt werden, bei dem die innermolekulare Dimerisierung sterisch ausgeschlossen ist.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen **1-4** werden aus den jeweiligen  $L(CO)_2MnTHF$ -Komplexen ( $L = Cp, Cp', Cp^*$ ) [6] durch Umsetzung mit den entsprechenden Dithiolen und nachfolgender Luftoxidation erhalten (Schema 1).

Die zunächst unter anaeroben Bedingungen entstehenden honiggelben Lösungen enthalten vermutlich neutrale Sulfankomplexe, in denen jeder Schwefel einen  $L(CO)_2Mn$ -Rest trägt. Eine Isolierung dieser Primärprodukte gelang nicht [7]; beim Zutritt von Luftsauerstoff verfärbten sich die Lösungen augenblicklich tiefrot (**1-3**) bzw. dunkelblau (**4**). Nach Chromatographie erhält man die Verbindungen **1-4** in kristalliner Form.

Verbindung **1** ist mit einem effektiven magnetischen Moment von 2.58 BM im Festkörper paramagnetisch. Der gemessene Wert belegt das Vorliegen von zwei ungepaarten Elektronen im Molekül von **1**. Dies zeigt, daß in **1** keine S-S-Bindung



Schema 1. Synthese der Verbindungen **1-4**.

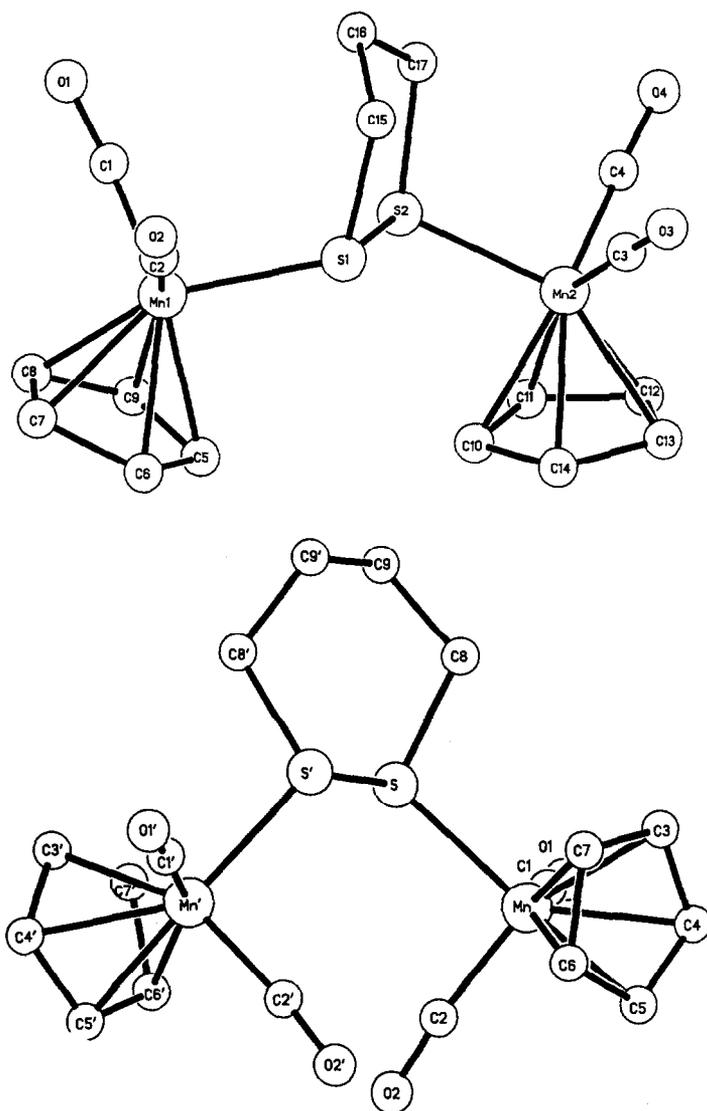


Fig. 1. Ansicht der Strukturen von 2 und 3.

gebildet wird. Der Ausbildung einer S–S-Bindung steht die Ringspannung des 1,2-Dithietans entgegen, das bei innermolekularer Bindungsbildung entstünde [8].

Für die Verbindungen 2 und 3 konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse [9\*] das Vorliegen einer S–S-Bindung belegt werden (Fig. 1).

In den Tabellen 1 und 2 sind die wichtigsten Abstände und Winkel der Verbindungen wiedergegeben.

Die metallorganischen Baugruppen sind in beiden Komplexen transständig zueinander. Der S–S-Abstand in 2 ist mit 220 pm innerhalb des weiten Bereichs

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in **2**; in Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle

<i>Abstände</i>			
S1-S2	220.2(3)	Mn1-C <sub>Cp</sub> <sup>a</sup>	212.5
Mn1-S1	220.0(2)	Mn2-C <sub>Cp</sub> <sup>a</sup>	212.9
Mn2-S2	219.6(2)	Mn1-C <sub>CO</sub> <sup>a</sup>	175.9
S1-C15	181.9(7)	Mn2-C <sub>CO</sub> <sup>a</sup>	174.9
S2-C17	183.3(6)	C-O <sub>(Mn1)</sub> <sup>a</sup>	113.9
C15-C16	148(1)	C-O <sub>(Mn2)</sub> <sup>a</sup>	115.9
C16-C17	147(1)		
<i>Winkel</i>			
Mn1-S1-S2	113.1(1)	C15-S1-S2	92.4(3)
Mn2-S2-S1	109.8(1)	C17-S2-S1	94.3(3)
Mn1-S1-C15	112.0(2)	C16-C15-S1	92.4(3)
Mn2-S2-C17	110.6(3)	C16-C17-S2	111.1(5)
		C15-C16-C17	110.6(6)
<i>Torsionswinkel</i>			
Mn1-S1-S2-Mn2	-139.6		
Mn1-S1-S2-C17	106.7		
Mn2-S2-S1-C15	105.3		

<sup>a</sup> Mittelwerte.

bekannter S-S-Abstände [10] eher als lang zu bezeichnen; auch der entsprechende Abstand in **3** ist mit 213 pm noch vergleichsweise lang. Die Bindung zwischen den beiden L(CO)<sub>2</sub>MnSR-Einheiten ist also wie erwartet schwach.

Bemerkenswert ist, daß die S-S-Bindung in **2** und **3** ausgebildet wird, obwohl die Substituenten aufgrund der Einbindung in den Ring nicht die günstigste Konformation einnehmen können, die für Komplexe vom Typ [L(CO)<sub>2</sub>MnER]<sub>2</sub> (E = Se, Te) an zahlreichen Beispielen belegt ist: Als günstigste Geometrie wird hier stets die

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in **3**; in Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle Mittelwerte

<i>Abstände</i>			
S-S'	213.1(6)	Mn-C <sub>Cp</sub> <sup>a</sup>	211.8
Mn-S	221.8(3)	C-O <sup>a</sup>	112.5
S-C8	178(1)	C8-C9	151(2)
Mn-C <sub>CO</sub> <sup>a</sup>	176.5		
<i>Winkel</i>			
Mn-S-C8	106.9(4)		
Mn-S-S'	112.0(2)		
C8-S-S'	97.3(5)		
C9-C8-S	113.1(8)		
<i>Torsionswinkel</i>			
Mn-S-S'-Mn'	79.6		
Mn-S-S'-C8'	168.8		

<sup>a</sup> Mittelwerte.

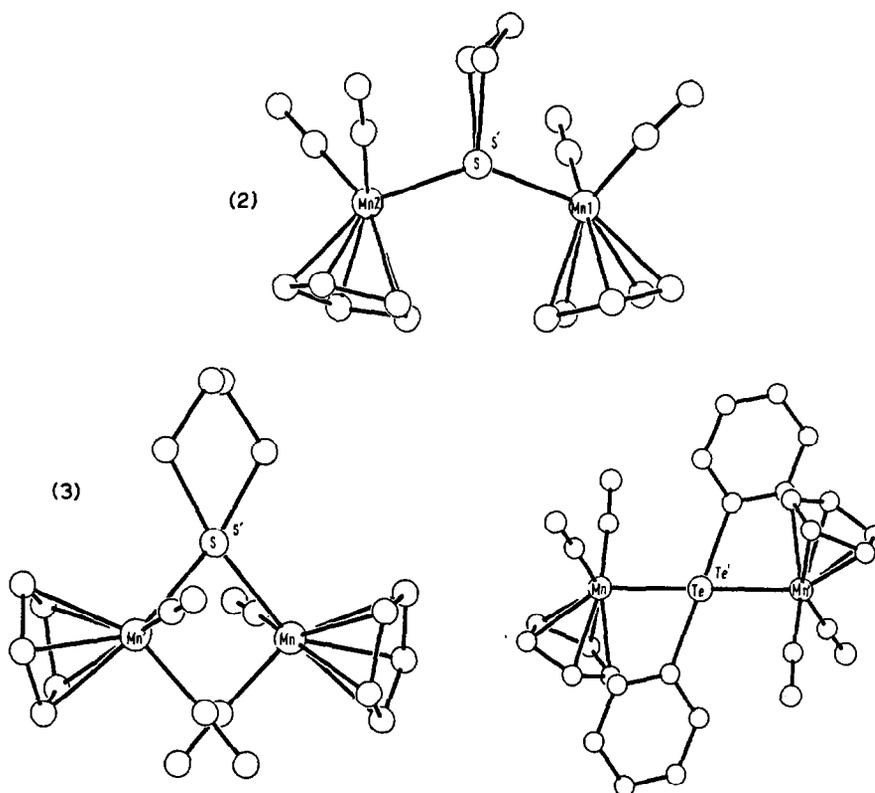


Fig. 2. "Newman Projektionen" der Verbindungen 2, 3 und  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTePh}]_2$ .

inversionssymmetrische *trans*-Anordnung gefunden [5], in der einander entsprechende Substituenten so weit als möglich voneinander entfernt sind. Figur 2 gibt dies für den Komplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTePh}]_2$  [5] in der Gegenüberstellung zu den Verbindungen 2 und 3 wieder.

Unter diesem Aspekt ist die Torsionsspannung in 2 größer als in 3; dem entspricht die Länge der beobachteten S-S-Abstände.

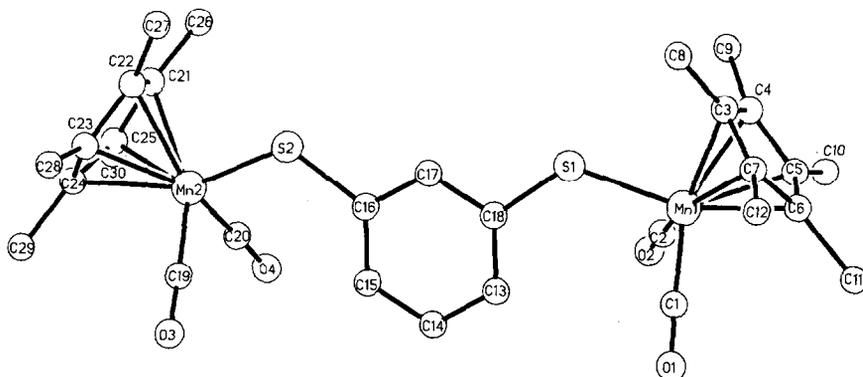


Fig. 3. Ansicht der Struktur von 4.

Tabelle 3

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in **4**; in Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle

<i>Abstände</i>			
Mn1-S1	220.5(3)	S1-C18	177.4(4)
Mn2-S2	218.5(2)	S2-C16	177.4(4)
Mn1-C <sub>Cp</sub> <sup>a</sup>	213.4	C-C <sub>Aromat</sub> <sup>a</sup>	139.5
Mn2-C <sub>Cp</sub> <sup>a</sup>	215.8		
Mn1-C <sub>CO</sub> <sup>a</sup>	178.7		
Mn2-C <sub>CO</sub> <sup>a</sup>	177.1		
<i>Winkel</i>			
Mn1-S1-C18	117.4(2)	C <sub>X</sub> -Mn1-S1 <sup>b</sup>	120.4
Mn2-S2-C16	118.6(2)	C <sub>X</sub> -Mn2-S2 <sup>b</sup>	119.5
S1-C18-C17	115.0(2)		
S2-C16-C17	114.9(2)		
<i>Torsionswinkel</i> \			
Mn1-S1-C18-C13	24.6		
Mn1-S1-C18-C17	-155.2		
Mn2-S2-C16-C15	-6.3		
Mn2-S2-C16-C17	173.6		

<sup>a</sup> Mittelwerte. <sup>b</sup> C<sub>X</sub> = Mittelpunkt des Cp-Ringes.

Es ist damit auch verständlich, daß **1**, in dem bei Ausbildung einer S-S-Bindung ein gespannter Vierring entstünde, mit zwei ungepaarten Elektronen als paramagnetischer Komplex vorliegt. Kristalle, mit denen diese Aussage durch eine Röntgenstrukturanalyse hätte bewiesen werden können, konnten von **1** nicht erhalten werden; stattdessen wurde **4** als eine Verbindung in der 2 radikalische Zentren in einem Molekül vorliegen strukturanalytisch charakterisiert (Fig. 3, Tab. 3 [9\*]).

**4** zeigt wie Verbindung **1** im Festkörper ein effektives magnetisches Moment von 2.58 BM; im ESR-Spektrum findet sich bei  $g = 2.029$  ein Signal, das durch die Mangankopplung in ein Sextett aufgespalten ist ( $a^{55}\text{Mn} = 50$  G). Erscheinungsbild und Kopplungskonstante entsprechen den Beobachtungen an einkernigen Radikalkomplexen vom Typ  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^{\cdot}$  [1,3].

Der Bau von **4** entspricht im Vergleich dem der einkernigen Radikalkomplexe: Sowohl Mn-S-Bindungslängen, als auch Mn-S-C-Winkel stimmen weitgehend mit denen der einkernigen Spezies überein [1,3]. Die Tatsache, daß die Mn-S-Bindung in Radikalkomplexen wie **4** kaum von den Mn-S-Abständen in den Disulfid-Derivaten **2** und **3** abweicht (vgl. Tab. 1-3), ist ein zusätzliches Indiz für die schwache Schwefel-Schwefel-Wechselwirkung in den Verbindungen **2** und **3**.

Die Schwäche der S-S-Bindung in **2** und **3** wird weiter dadurch belegt, daß die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2** und **3** (siehe Experimentelle Teil) stark paramagnetisch verbreitert sind und damit das partielle Aufbrechen der S-S-Bindung belegen. Entsprechend beobachtet man in Lösungen von **2** das für Radikalkomplexe  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^{\cdot}$  charakteristische EPR-Signal ( $g = 2.054$  ( $a^{55}\text{Mn} = 50$  G)).

Unabhängig vom Vorhandensein oder nicht-Vorhandensein einer direkten S-S-Bindungsbeziehung zeigen die Komplexe **1-4** das im Prinzip gleiche Redoxverhalten:

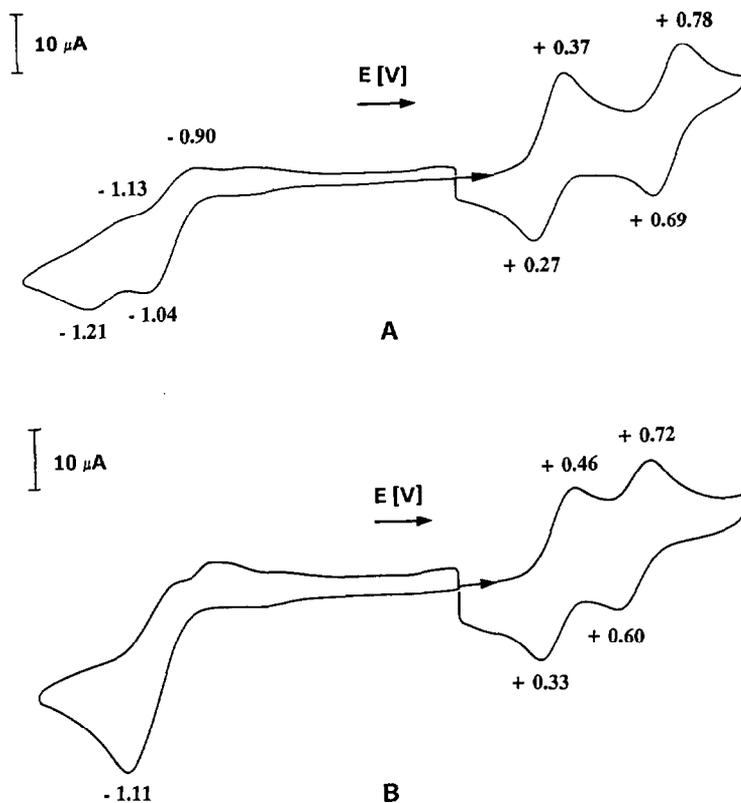


Fig. 4. Cyclische Voltammogramme der Verbindungen 1 (A) und 3a (B) in 0.1 molarer  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV/s, Arbeitselektrode: Platin-Scheibenelektrode, Referenzelektrode: SCE.

Es werden jeweils zwei reversible Oxidationen beobachtet. Die erste Oxidationsstufe findet man bei Potentialen, wie sie für die Einelektronenoxidation einkerniger Radikalkomplexe  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^{\cdot}$  charakteristisch sind [3].

Das Potential der zweiten Oxidation, bei der dem zweikernigen Monokation  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnS(X)SMn}(\text{CO})_2\text{L}]^+$  ein weiteres Elektron bei bereits einer positiven Ladung am Edukt entzogen werden muß, liegt 300–400 mV positiv gegenüber dem der ersten Oxidation verschoben (Fig. 4, Tab. 4). Im Gegensatz zum Verhalten der neutralen Diradikal-Komplexe, für die am Beispiel von 4 das EPR-Spektrum zeigt, daß die beiden radikalischen Komplexzentren ohne erkennbare Wechselwirkung nebeneinander vorliegen (siehe vorne), beeinflußt die Oxidation eines Komplexzentrens die Oxidierbarkeit des zweiten sehr erheblich.

Einkernige Komplexe  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^{\cdot}$  zeigen ausnahmslos eine vollständig reversible Einelektronenreduktion zu  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^-$  im Potentialbereich um  $-0.75$  V [3]. Die zweikernigen Komplexe 1–4 lassen sich zwar im gleichen Potentialbereich reduzieren, jedoch sind nur bei den Verbindungen 1 und 4, in denen keine S–S-Bindung vorliegt, die erwarteten zwei Reduktionsstufen zu beobachten. Das Verhältnis der Peakströme zeigt, daß im Gegensatz zum Reduktionsverhalten einkerniger Verbindungen die Reduktionsvorgänge bei den zweikernigen Komplex-

Tabelle 4

Cyclovoltammetrische Daten der Verbindungen 1–4 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

	Oxidation $E_{1/2}$ (V) ( $\Delta E$ (mV))	Reduktion $E_{1/2}$ (V) ( $\Delta E$ (mV))	Ferrocen $E_{1/2}$ (V) ( $\Delta E$ (mV))
<b>1</b>	+0.32 (100) +0.75 (110)	-0.97 (140) <sup>a</sup> -1.17 (80) <sup>a</sup>	+0.45 (130)
<b>2</b>	+0.43 (130) +0.79 (190)	-1.24 <sup>b</sup>	+0.42 (180)
<b>3</b>	+0.53 (170) +0.88 (150)	-1.04 <sup>b</sup>	+0.46 (220)
<b>3a</b>	+0.40 (130) +0.66 (120)	-1.11 <sup>b</sup>	+0.46 (190)
<b>4</b>	+0.46 (100) +0.73 (130)	-0.80 (140) <sup>a</sup> -0.98 (170) <sup>a</sup>	+0.44 (130)

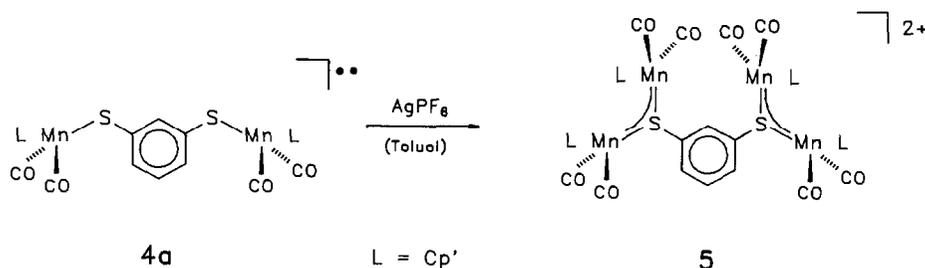
<sup>a</sup> Quasi-reversibler Elektronenübergang. <sup>b</sup> Irreversibler Elektronenübergang, Peakspitzenpotential. (Unter den experimentellen Bedingungen zeigt das reversible Redoxpaar  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  die angegebenen  $E_{1/2}$ - und  $\Delta E$ -Werte. Alle Potentialangaben gegen SCE, Bedingungen siehe Legende zu Fig. 4).

en nicht mehr vollständig reversibel sind. Die Trennung zwischen den beiden aufeinanderfolgenden Reduktionspeaks beträgt etwa 0.2 V (Tab. 4).

Bei den Verbindungen 2 und 3, bei denen im Festkörper das Vorliegen einer S–S-Bindung belegt ist, findet man jeweils nur mehr einen irreversiblen Reduktionspeak (Fig. 4). Unter der auch durch die NMR-Spektren von 2 und 3 gerechtfertigten Annahme (siehe vorne), daß auch in Lösung im wesentlichen Komplexe mit S–S-Bindung vorliegen und mit der weiteren Annahme, daß diese die bei der beobachteten Reduktion redoxaktiven Spezies sind, ist dieses Ergebnis verständlich: Bei der Reduktion wird ein Elektron in ein S–S-antibindendes Orbital übertragen, so daß in der Folge die S–S-Bindung sich öffnet. Aus der geöffneten Form bilden sich spannungsarme ringoffene Konformere, die dann nicht mehr unmittelbar zum ringgeschlossenen zweikernigen Neutralkomplex zurückoxidiert werden können.

Ähnlich wie bei den einkernigen Komplexen  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^+$  ( $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$ ,  $\text{Cp}^*$ ), die beim Versuch, sie präparativ zu den Kationen  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{MnSR}]^+$  zu oxidieren, stets zweikernige Kationen der Zusammensetzung  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SR}^+$  ergeben [11], reagiert die zu 4 analoge Verbindung  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnS}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SMn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$  (4a) mit  $\text{AgPF}_6$  zum vierkernigen Dikation 5 (Schema 2).

Neben den übrigen spektroskopischen und analytischen Daten, welche die Zusammensetzung von 5 zweifelsfrei belegen, bietet das UV-Vis-Spektrum von 5 den Beleg für seine Konstitution. 5 zeigt eine prominente, vergleichsweise langwellige Absorption bei 590 nm mit einer molaren Extinktion von  $21000 \text{ (l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ . Solche, für metallorganische Verbindungen ungewöhnlichen Absorptionen werden stets für Komplexe vom "Iniden"-Typ gefunden [11–13]. Im konkreten Fall ist die langwellige Bande auf den  $\pi-\pi^*$ -Übergang in den Dreizentren- $4\pi$ -Systemen  $\text{Mn}\equiv\text{S}\equiv\text{Mn}$  von 5 zurückzuführen. Dies bedeutet, daß die Schwefel-Zentren in 5 trigonal-planar von ihren jeweils drei nächsten Nachbarn umgeben sind. Strukturalternativen mit Mn–Mn-Bindung [3,14] sind aufgrund des Elektronen-



Schema 2. Synthese von Verbindung 5.

spektrums sicher auszuschließen. Auf der Basis eines breiten, konsistenten Beobachtungsmaterials [11–14] kann die hier getroffene Beweisführung, bei der vom Elektronenspektrum auf die Struktur des Chromophors geschlossen wird, als sicher gelten [13].

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (J.T. Baker, Korngröße 0.05–0.2 mm) und silanierte Kieselgel (Erg. B6, Riedel de Haen) wurde im Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt.

Das zur Synthese eingesetzte  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  wurde nach Literaturzitat [15] hergestellt. Der analoge Komplex  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$  ist im Handel erhältlich. Die zur Synthese verwendeten Dithiole und das  $\text{AgPF}_6$  sind ebenfalls im Handel erhältlich.

IR-Spektren: Perkin–Elmer 983 G;  $\text{CaF}_2$ -Küvetten. UV–Vis-Spektren: Perkin–Elmer, Lambda 9. ESR-Spektren: Varian E3 EPR-Spektrometer.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker AC 200 (Standard: TMS intern). CH-Analysen: Heraeus-CHN-Automat. Cyclische Voltammetrie: Elektrolytgefäß Metrohm, Potentiostat Princeton Applied Research Modell 273, Gegenelektrode: Pt-Draht ( $\varnothing$  0.3 mm), Arbeitselektrode: Pt-Scheibenelektrode ( $\varnothing$  3 mm) Metrohm Typ RDE 628, Referenzelektrode: SCE Typ Radiometer K 401.

Verwendete Abkürzungen:  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-(CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}$ ,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-(C}_5\text{(CH}_3\text{))}_5$ ; vs = sehr stark, s = stark, w = schwach, sh = Schulter; br = breites Signal, S = Singulett; Fc = Ferrocen, SCE = gesättigte Kalomelektrode,  $E_{1/2}$  = polarographisches Halbstufenpotential,  $\Delta E = E_p^{\text{Ox}} - E_p^{\text{Red}}$ ,  $E_p$  = anodisches bzw. kathodisches Spitzenpotential.

### Synthese der Verbindungen 1–4

2 g (9.8 mmol)  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  bzw. 2 g (9.2 mmol)  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$  oder 1 g (3.6 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  werden in 300 ml THF gelöst und 3 h bei  $10^\circ\text{C}$  bestrahlt. Dabei bildet sich die tiefrote Lösung des  $\text{L}(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ -Komplexes ( $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}^*$ ) [6]. Dann wird die in Tabelle 5 angegebene Menge des entsprechenden Dithiols zugegeben und die Reaktionslösung 8 h unter Lichtausschluß gerührt. Man erhält eine honigfarbene Lösung, durch die 30 s lang Luft hindurchgeleitet wird. Dabei erfolgt eine spontane Verfärbung der Lösung nach himbeerrot (Verbindungen 1–3) bzw. dunkelblau (Verbindungen 4 und 4a). Anschließend werden 10 g Kieselgel zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit des

Tabelle 5

Daten zur Darstellung der Verbindungen 1–4

Verbindung	Dithiol ml (mmol)	Laufmittel	Ausbeute <sup>a</sup>
1	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SH 0.11 (1.3)	Pentan/Toluol (1:1)	340 mg (45%)
2	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SH 0.30 (2.9)	Pentan/Toluol (3:2)	210 mg (16%)
3	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SH 0.30 (2.5)	Pentan/Toluol (7:3)	380 mg (32%)
3a	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SH 0.15 (1.3)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	200 mg (26%)
4	HS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SH 0.20 (1.4)	Et <sub>2</sub> O	500 mg (56%)
4a	HS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SH 0.43 (3.0)	Pentan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (5:2)	750 mg (48%)

<sup>a</sup> Ausbeute bezogen auf eingesetztes Dithiol.

beladenen Trägermaterials entfernt. Chromatographie über Kieselgel bei  $-25^{\circ}\text{C}$  (Säulendimension  $2.5 \times 20$  cm, Laufmittel siehe Tab. 5) und Kristallisation aus n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1) bei  $-30^{\circ}\text{C}$  liefert kristallines Produkt.

1: Analyse. Gef.: C, 53.62; H, 5.79. C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (584.56) ber.: C, 53.42; H, 5.86%. IR (Toluol,  $\nu(\text{CO})$  (cm<sup>-1</sup>)): 1969vs, 1907vs. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$  (l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>))): 520 (6700), 410 (1800) sh, 320 (5600). ESR (polykristalliner Festkörper):  $g = 2.02607$ .

2: Analyse. Gef.: C, 44.78; H, 3.63. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (458.31) ber.: C, 44.55; H, 3.52%. IR (Toluol,  $\nu(\text{CO})$  (cm<sup>-1</sup>)): 1944s, 1930vs, 1880vs. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$  (l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>))): 500 (4900), 410 (4200). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, ppm):  $\delta$  4.51 (s, 10 H); 2.5 (br., 4H); 1.3 (br., 1H); 1.0 (br., 1H).

3: Analyse. Gef.: C, 45.55; H, 3.90. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (472.34) ber.: C, 45.77; H, 3.84%. IR (Toluol,  $\nu(\text{CO})$  (cm<sup>-1</sup>)): 1939vs, 1878vs. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$  (l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>))): 470 (3400), 360 (6200). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, ppm):  $\delta$  4.47 (s, 10H); 1.9 (br., 4H); 1.2 (br., 2H); 0.9 (br. 2H).

3a: Analyse. Gef.: C, 54.14; H, 6.16. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (612.61) ber.: C, 54.90; H, 6.25%. IR (Toluol,  $\nu(\text{CO})$ (cm<sup>-1</sup>)): 1969vs, 1903vs. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$  (l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>))): 510 (7100), 320 (5000) sh.

4: Analyse. Gef.: C, 56.74; H, 5.44. C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (632.60) ber.: C, 56.96; H, 5.42%. IR (Toluol,  $\nu(\text{CO})$  (cm<sup>-1</sup>)): 1977s, 1914vs. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$  (l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>))): 580 (6600), 500 (4800), 390 (3700). ESR (polykristalliner Festkörper):  $g = 2.0329$ .

4a: C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (520.39). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\nu(\text{CO})$  (cm<sup>-1</sup>)): 1993s, 1928vs, 1853w. Da die analoge Verbindung 4 bereits vollständig charakterisiert war, wurde der Komplex 4a nur IR-spektroskopisch nachgewiesen und direkt wie nachfolgend beschrieben weiterverarbeitet.

#### Synthese von Verbindung [5] [PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

750 mg 4a (1.44 mmol) werden in 20 ml Toluol gelöst und unter Rühren mit 730 mg AgPF<sub>6</sub> (2.9 mmol) versetzt. Man läßt noch 20 min bei Raumtemperatur rühren;

das Eintreten der Reaktion wird sichtbar durch einen Farbwechsel der Reaktionslösung nach violett, der Bildung eines Silberspiegels an der Kolbenwand und durch das Abscheiden eines Niederschlags. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt. Zu der Suspension gibt man 20 ml n-Pentan und filtriert über 5 cm silanisiertes Kieselgel, um entstandenes  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$  auszuwaschen. Danach eluiert man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  den in Pentan unlöslichen, tief violett gefärbten Kation-Komplex. Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (1:1) bei  $-30^\circ\text{C}$  liefert analysenreines Produkt.

5: Fp.  $142^\circ\text{C}$  (Zers.) Analyse. Gef.: C, 38.36; H, 2.71.  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Mn}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$  (1190.47) ber.: C, 38.34; H, 2.71%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 2046w, 2010s, 1974vs(br). UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$  ( $1\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ))): 590 (21000), 470 (7000), 390 (7200).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298K, ppm):  $\delta$  1.97 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{-Cp}$ ); 5.22 (s, 8H,  $\text{Cp}'$ ); 5.29 (s, 8H,  $\text{Cp}'$ ); 7.18–7.61 (m, 4H, Aromat).

## Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) unterstützt. Frau Rumpf, Frau Schumann, Frau Weiß und Herrn Müller danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Prof. Dr. D. Sellmann danken wir für die Überlassung von  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ .

## Literatur und Bemerkungen

- 1 A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck und M. Gottlieb, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 986; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 975.
- 2 A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 317.
- 3 P. Lau, H. Braunwarth, G. Huttner, L. Zsolnai, W. Imhof und D. Günauer, Publikation in Vorbereitung.
- 4 G. Huttner, S. Schuler, L. Zsolnai, M. Gottlieb, H. Braunwarth und M. Minelli, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C4.
- 5 G. Huttner, H. Braunwarth, S. Schuler, P. Lau und L. Zsolnai, Publikation in Vorbereitung.
- 6 (a) E.O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX*, Birkhäuser Verlag, Basel, 1964, S. 259. (b) W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 749.
- 7 (a) A. Winter, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1525; (b) A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) C29.
- 8 K.C. Nicolaou, C.-K. Hwang, M.E. Duggan und P.J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3801.
- 9 2:  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{S}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a$  1137.3(1),  $b$  1130.2(1),  $c$  1536.7(1) pm,  $\beta$  117.78(3) $^\circ$ ,  $V$  1747(2)  $\cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $T$  233 K, 1613 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2.0 < 2\theta < 42^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $1.8 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1$  4.25,  $R_2$  4.56%.  
3:  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{S}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a$  1292.3(9),  $b$  978.0(7),  $c$  1549(1) pm,  $\beta$  112.8(5) $^\circ$ ,  $V$  1804(2)  $\cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $T$  238 K, 935 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich ( $2.0 < 2\theta < 47^\circ$ ) scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1$  8.69,  $R_2$  8.39%.  
4:  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{S}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a$  1625.6(7),  $b$  1372.5(9),  $c$  1675.5(9) pm,  $\beta$  124.21(4) $^\circ$ ,  $V$  3092(3)  $\cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $T$  223 K, 3405 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$  = Bereich  $3.0 < 2\theta < 48^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.2 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1$  6.50,  $R_2$  6.73%.  
Messung auf Nicolet (Syntex) P3-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL. (G.M. Sheldrick, SHELXTL, Revision 5, Göttingen, 1985). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung der Verbindungen 2, 3 und 4 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54975, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 10 N.N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984, S. 757–875.
- 11 H. Braunwarth, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 731; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 698.
- 12 Übersicht: (a) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; (b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- 13 (a) H. Braunwarth, F. Ettl und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 281; (b) P. Lau, G. Huttner und L. Zsolnai, *Publikation in Vorbereitung*.
- 14 J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, M.C. Caira, R.B. English, R.J. Haines und L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1077.
- 15 (a) I. Bernal, J.D. Korp, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 434; (b) R.B. King und A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4950; 94 (1972) 3773.