

RADIKALKOMPLEXE VOM TYP $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnXR}^\bullet$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)

ANDREAS WINTER, GOTTFRIED HUTTNER *, MARGARETE GOTTLIEB
 und IBRAHIM JIBRIL

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Oktober 1984)

Summary

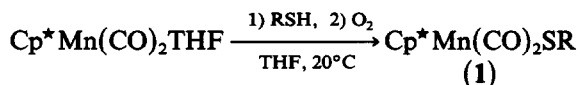
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{ER}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) compounds [1] belong to the rare radical derivatives of the $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ fragment. We describe herein the syntheses, electrochemistry, and organometallic reactions of $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SR}^\bullet$ (**1a**: $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$, **1b**: $\text{R} = 2$ -adamantyl) and $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SePh}$ (**2**).

Zusammenfassung

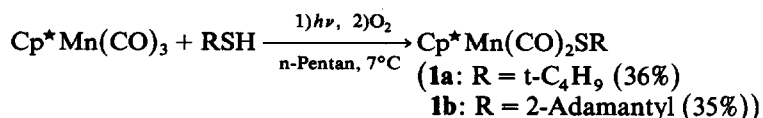
Die Verbindungen $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{ER}$, ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) [1] gehören zu den wenigen Radikalderivaten des $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Fragments [2]. Wir berichten hier über Synthese, Elektrochemie und metallorganische Reaktionen von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SR}^\bullet$ (**1a**: $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$; **1b**: $\text{R} = 2$ -Adamantyl) und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SePh}$ (**2**).

Synthesen

Ausser durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit RSH und nachfolgende Luftoxidation [1] lassen sich die Radikalkomplexe **1** auch durch direkte photoche-



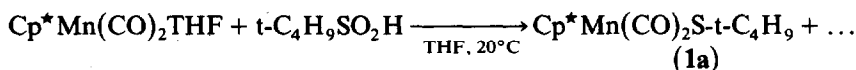
oder durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ mit RSH in *n*-Pentan und anschliessende Luftoxidation erhalten.



* $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5$, Pentamethylcyclopentadienyl.

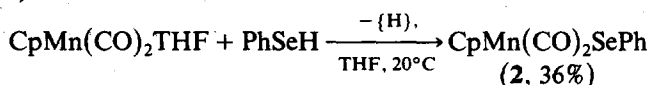
In beiden Fällen erhält man die Verbindung **1** nach chromatographischer Aufarbeitung der intensiv rotvioletten Lösungen als metallisch glänzende Festkörper.

Ein interessanter Bildungsweg für die Verbindung **1a** besteht in der Umsetzung von *t*-Butylsulfinsäure [3] mit $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$.



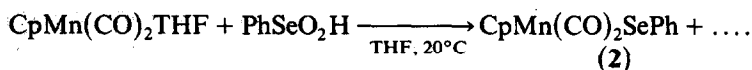
Dabei entsteht **1a** als einziges säulenchromatographisch isolierbares Produkt. Die Reduktion des Sulfinsäureschwefels zum Sulfanylschwefel von **1a** wird offenbar durch $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ bewirkt. Eine vergleichbare Reduktionswirkung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ wurde schon früher für die Darstellung von Arsiniden- [4] und Stibinidenkomplexen [5] ausgenutzt. Für die Darstellung der Sulfanylkomplexe **1** sind allerdings die beiden erstgenannten Verfahren ergebiger.

Die zu **1** homologe Selenverbindung **2** entsteht bei der Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit PhSeH bereits ohne Zutritt von Luftsauerstoff.

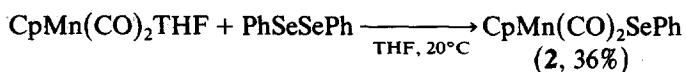


Die Dehydrierung wird hier, ähnlich wie bei der Darstellung von Diarsankomplexen $(\text{L}_n\text{M})_2\text{Ph}_2\text{As}_2\text{H}_2$ aus Arsankomplexen $\text{L}_n\text{MPhAsH}_2$ [6] durch das Übergangsmetallkomplexfragment $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ ausgelöst. Die direkte photochemische Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ mit PhSeH gelingt dagegen nicht, da die primär gebildeten Photoreaktionsprodukte sich unter diesen Bedingungen zersetzen.

Analog zu **1a** kann **2** aus Phenylseleninsäure [7] und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ erhalten werden.



Ein sehr einfacher Zugang zu **2** besteht in der Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit PhSeSePh .



THF-Lösungen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ nehmen nach dem Zusatz von PhSeSePh bereits nach wenigen Minuten die tiefblaue Farbe des Produkts **2** an.

Wenn auch zweikernige Verbindungen $(\text{CpMn}(\text{CO})_2)_2\text{Se}_2\text{Ph}_2$ als Zwischenstufe dieser Reaktion plausibel erscheinen, so konnten sie doch zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden: Die Se-Se-Bindung ist infolge der destabilisierenden 2-Orbital- $4e^-$ -Wechselwirkungen [2] so geschwächt, dass die Radikalkomplexmoleküle **2** wesentlich stabiler sind als ihr hypothetisches diamagnetisches Dimeres. Grundsätzliche Voraussetzung für den Erfolg dieser Reaktionsweise ist die relative Schwäche der Element-Element-Bindung: mit $(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{SS}(\text{t-C}_4\text{H}_9)$ als Edukt tritt unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen keine Spaltung der S-S-Bindung auf, THF-Lösungen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ behalten beim Zusatz von Di-*t*-butyldisulfan ihre weinrote Farbe auch nach 15-stündigem Rühren bei 20°C . Daraus kann aufgrund der Kenntnisse der Eigenschaften des tiefviolett gefärbten **1a** geschlossen werden, dass keine S-S-Bindungsspaltung eintritt.

Anders verhalten sich THF-Lösungen von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ im Beisein von PhTeTePh : Vermutlich unter Bildung des zu **2** homologen Komplexes $\text{CpMn(CO)}_2\text{TePh}$ beobachtet man wie bei der Bildung von **2** aus PhSeSePh bereits nach wenigen Minuten eine intensive Blaufärbung. Die Reindarstellung des erwarteten Tellurradikalkomplexes gelang allerdings bis jetzt noch nicht. Wegen der Schwierigkeit der Darstellung von RTeH wurde versucht, $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ zunächst mit PhTe^- [8] umzusetzen, die dabei erhaltenen schwarzroten Lösungen anschließend mit konz. HCl anzusäuern und dann mit Luftsauerstoff zu oxidieren. Dieses Verfahren führt zu tief blaugrün gefärbten Lösungen, aus denen chromatographisch eine tiefblaue Zone abgetrennt werden konnte, die sich jedoch beim Versuch der weiteren Aufarbeitung zersetzte.

Ähnlich verhält sich die analoge Reaktion von PhSe^- , wobei **2** zwar entsteht, jedoch nicht in reiner Form erhalten werden konnte.

Die Eigenschaften der Verbindungen **1** und **2** entsprechen in allen Punkten den für sie angegebenen Formulierungen, insbesondere zeigen sie die erwarteten EPR-Spektren [1], sowie den für ein ungepaartes Elektron erwarteten Paramagnetismus sowohl in Lösung [1] als auch im Festkörper (siehe Experimenteller Teil). Ihr Bau ist am Beispiel von **1a** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt [1].

Elektrochemie und Redoxreaktionen von **1** und **2**

Die Verbindungen **1** und **2** weisen ein ungepaartes Elektron in einem relativ hochliegenden Molekülorbital auf [2]. Cyclovoltammetrische Untersuchungen (Fig. 1, Tab. 1) zeigen, dass sich dieses Orbital mit einem zweiten Elektron unter Bildung der Anionen L_nMER^- reversibel besetzen lässt. Die vergleichsweise energetisch hohe Lage des SOMO's in **1** und **2** lässt es denkbar erscheinen, dass das ungepaarte Elektron oxidativ unter Bildung der Kationen L_nMER^+ entfernt werden könnte. Tatsächlich findet man für **1** cyclovoltammetrisch die entsprechenden reversiblen

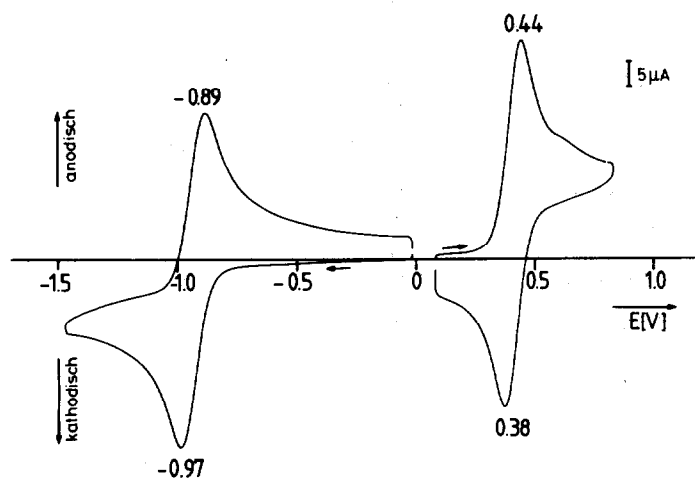


Fig. 1. Cyclovoltammogramm von $\text{Cp}^*\text{Mn(CO)}_2\text{SAdamantyl}$ (**1b**) (0.45 mM in CH_3CN , Leitsalz 0.1 M Bu_4NPF_6 , Pt-Elektrode gegen gesättigte Kalomelektrode; T 20°C, V 200 mV s^{-1} ; Bezug: $E_{1/2}$ (Ferrocen) 0.39 V).

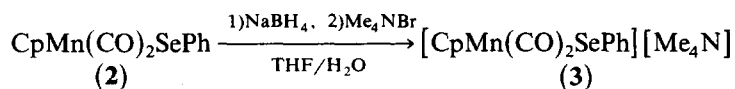
Oxidationspeaks. Auch **2** lässt sich, allerdings irreversibel, oxidieren. Figur 1 zeigt das Cyclovoltogramm für die Oxidation und Reduktion der Verbindung **1b**.

Die reversiblen Redoxvorgänge (Tab. 1) sind schon durch die Separation von Oxidations- und Reduktionspeaks (Fig. 1) als Einelektronenprozesse ausgewiesen. Diese Interpretation der Daten wird durch coulometrische Messungen bestätigt (siehe Experimenteller Teil).

Die Reaktionen lassen sich dabei ausser durch den Verlauf der Strom/Zeit-Kurve auch anhand der Farbänderung verfolgen: Während die Radikaledukte intensiv rote (**1**) bzw. blaue (**2**) Farbe haben, sind die diamagnetischen Produkte gelb bis orange gefärbt. Charakteristisch sind weiter die Cyclovoltogramme der Elektrolyselösungen. So findet man bei der Reduktion von **1a** nach beendeter Elektrolyse im Cyclovoltogramm zwischen -1.5 und $+0.6$ V zwei charakteristische, jeweils reversible Signale bei -0.93 und $+0.37$ V, die nach Lage und Erscheinungsbild der stufenweisen Oxidation des Anions $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S-t-C}_4\text{H}_9]^-$ (**1a**⁻) zum Radikalkomplex **1a** und weiter zum Kation $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S-t-C}_4\text{H}_9]^+$ (**1a**⁺) entsprechen.

Für **2** findet man beim analogen Vorgehen nur bei -0.55 V ein reversibles Signal, das der Bildung von **2** aus $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SePh}]^-$ entspricht, während die durch einen Peak bei $+0.58$ V angezeigte Oxidation nicht reversibel ist (siehe auch Tab. 1). Die Bildung der Kationen **1**⁺ und der Anionen **1**⁻ ist damit zweifelsfrei sichergestellt. Die Reindarstellung der von **1** und **2** abgeleiteten Redoxprodukte erschien auf elektrochemischem Weg wegen der Schwierigkeit ihrer Abtrennung von den erforderlichen hohen Mengen an Leitsalz und der damit verbundenen Trennprobleme als wenig aussichtsreich.

Die günstige Lage der Redoxpotentiale (Tab. 1) liess andererseits erwarten, dass die anionischen bzw. kationischen Spezies auch durch chemische Redoxprozesse erhalten werden könnten. Bisher konnte dies nur für die Reduktion von **2** durch NaBH_4 realisiert werden. Blaues **2** reagiert mit NaBH_4 in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ zu orangefarbenen Lösungen, aus denen mit Me_4NBr die Verbindung **3** als orangeroter feinkristalliner Niederschlag erhalten wird.



Das sehr luftempfindliche Salz **3** entwickelt beim Zutritt kleinster Mengen Sauerstoff sofort die blaue Farbe von **2** zurück.

Grössere Kristalle, die für eine Stukturanalyse von **3** geeignet gewesen wären, konnten bisher nicht erhalten werden. Insbesondere entsteht bei der Fällung mit

TABELLE 1

CYCLOVOLTAMMETRISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN **1** UND **2** BEI 20°C (Messbedingungen siehe Legende zu Fig. 1);

	Reduktion ($E_{1/2}$ (V))	Oxidation ($E_{1/2}$ (V))
1a	-0.98	$+0.37$
1b	-0.93	$+0.41$
2	-0.55	$+0.58^a$

^a Irreversibel, Peakpotential.

TABELLE 2

IR-SPEKTREN IM $\nu(\text{CO})$ -STRECKSCHWINGUNGSBEREICH (cm^{-1}) VON **1** UND **2**, SOWIE DER VON IHNEN ABGELEITETEN ANIONEN UND KATIONEN

	Kation L_nMER^+	Neutralkomplex L_nMER	Anion L_nMER^-
1a	2002s, 1915s ^b	1963s, 1898s ^a 1970s, 1898s ^b	1872s, 1789s ^a
2	2020s, 1932s ^a	1985s, 1924s ^a	1890s, 1816s ^c

^a THF, ^b CH_2Cl_2 , ^c Reines **3** in THF.

$n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ anstelle von Me_4NBr das Tetrabutylammoniumsalz stets als Öl. Sowohl das NMR-Spektrum (siehe Experimenteller Teil) wie auch das IR-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsbereich (Tab. 2) belegen neben der Elementaranalyse die Zusammensetzung von **3**.

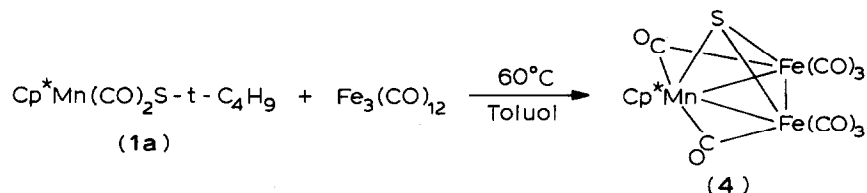
Für die chemische Reduktion von **1** erwies sich Natriumamalgam in THF als geeignet. Eine Ausfällung der entsprechenden, von **1**⁻ abgeleiteten Salze durch grossvolumige Kationen war bisher nicht erfolgreich, jedoch zeigen die durch die Reduktion erhaltenen orangen Lösungen im IR-Spektrum das für Anionen charakteristische, gegenüber **1** langwellig verschobene Signalmuster, das nach Lage und Typ gut mit dem des Anions von **3** übereinstimmt (Tab. 2).

Die Isolierung der aus **1** bzw. **2** mit chemischen Reagenzien erhaltenen Oxidationsprodukte gelang bisher nicht. Bei der Umsetzung von **2** mit I_2 in THF entstehen nur kurzzeitig beständige orangerote Lösungen, die sehr wahrscheinlich das Kation **2**⁺ enthalten: mit NaBH_4 reagieren diese Lösungen unter Rückbildung von blauem **2**.

Das IR-Spektrum der orangeroten Lösungen zeigt die für Kationen charakteristische kurzwellige Verschiebung gegenüber dem Edukt **2** (Tab. 2). In Bandenmuster und Signallage entspricht das Spektrum im übrigen demjenigen, das man für elektrochemisch hergestellte Lösungen von **1a**⁺ beobachtet (Tab. 2).

Metallorganische Reaktionen von **1** und **2**

Lässt man die aus den Umsetzungen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ gebildeten honiggelben Lösungen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{S}(t\text{-C}_4\text{H}_9)$ mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ reagieren, so entsteht in mässigen Ausbeuten ein Cluster von Typ **4** [9]. Das gleiche Clustergerüst bildet sich bei der Reaktion von **1a** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

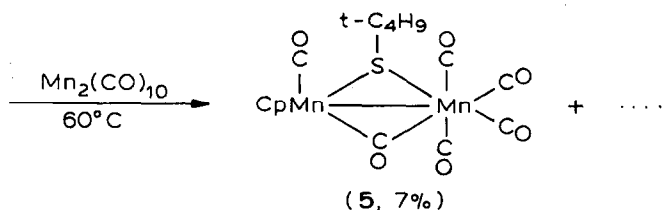
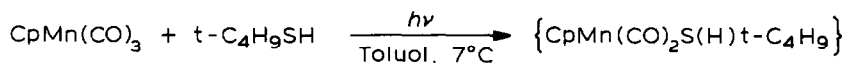


Bezogen auf **1a** sind die Ausbeuten an **4** bei diesem Verfahren besser – wegen der Notwendigkeit, **1a** zunächst zu isolieren, ist die Methode jedoch insgesamt ungünstiger. Die Bildung von **4** hängt offenbar unmittelbar mit der leichten Ab-

spaltbarkeit des $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Restes zusammen: Bei der photochemischen Umsetzung von CpMn(CO)_3 mit RSH ($\text{R} = \text{Ph}$, C_2H_5 , $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) entstehen durch nachfolgende Oxidation mit Luftsauerstoff wie für $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ (siehe oben) blaue ($\text{R} = \text{Ph}$) bzw. rotviolette Lösungen, die nach der intensiven Farbe und ihren IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Stretschwingungsbereich zu urteilen sicher die Radikale $\text{CpMn(CO)}_2\text{SR}$ enthalten.

Die farbgebenden Produkte können zwar chromatographisch aus den Reaktionslösungen abgetrennt werden, sie zersetzen sich jedoch beim Einengen der Lösungen merklich und konnten daher nicht rein isoliert werden. Setzt man diese intensiv gefärbten Lösungen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ um, so erhält man die lange bekannten zweikernigen Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-SR})_2$ [10]. Die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung ist nicht gespalten worden und die Bildung von zu 4 analogen Clustern unterbleibt.

Ebensowenig bildet 2 mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ die zu 4 analoge Selenverbindung—auch hier erhält man als Hauptprodukt die zweikernige Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-SePh})_2$ [11]. Die Umsetzungen von 1 oder 2 mit zweikernigen metallorganischen Verbindungen, deren einkernige Fragmente sich als Radikale leicht mit 1 bzw. 2 verknüpfen lassen sollten, war bisher nur mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ als Edukt erfolgreich. Mit $[\text{CpFe(CO)}_2]_2$ reagieren in Toluol bei 60°C weder 1a noch 2. Aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 2 entsteht der zu 5 analoge orangefarbene Selenkomplex in so kleinen Ausbeuten, dass seine Bildung nur aufgrund des Vergleichs seines IR-Spektrums mit dem von 5 nachgewiesen werden kann (IR-Spektrum, $\nu(\text{CO})$ -Stretschwingungsbereich (cm^{-1}), n-Pentan von $\text{CpMn(CO)}(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-S-}t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Mn(CO)}_4$, 5: 2070s, 1993s, 1985vs, 1965vs, 1940s, 1866m; $\text{CpMn(CO)}(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-SePh})\text{Mn(CO)}_4$: 2071s, 2003vs, 1981vs, 1965vs, 1938m, 1866m). 5 kann als Abfangprodukt des Radikalkomplexes $\text{CpMn(CO)}_2\text{S-}t\text{-C}_4\text{H}_9$ angesehen werden. Dieser rotviolette Komplex bildet sich bei der Luftoxidation der honiggelben Lösung, welche bei der Bestrahlung von CpMn(CO)_3 und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ in Toluol entsteht.



Für die Darstellung von 5 ist es allerdings nicht notwendig die honiggelben Lösungen, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit $\text{CpMn(CO)}_2\text{S(H)}t\text{-C}_4\text{H}_9$ enthalten, vor der Umsetzung mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zu oxidieren. Auch die honiggelben Lösungen ergeben mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ die Verbindung 5. 5 ist ein rotoranger kristalliner Feststoff, dessen Zusammensetzung und Bau sowohl durch Analysen und Spektren (siehe Experimenteller Teil) als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse (Fig. 2) gesichert ist.

Die insgesamt edelgaskonfigurierte Verbindung 5 weist eine von der $\mu_2\text{-S-}t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Einheit symmetrisch (Mn-S 226.2(2) bzw. 225.0(2) pm) verbrückte Mn-Mn-Bindung (Mn-Mn 278.2(2) pm) auf. Die Koordination am Schwefel des als $3e^-$

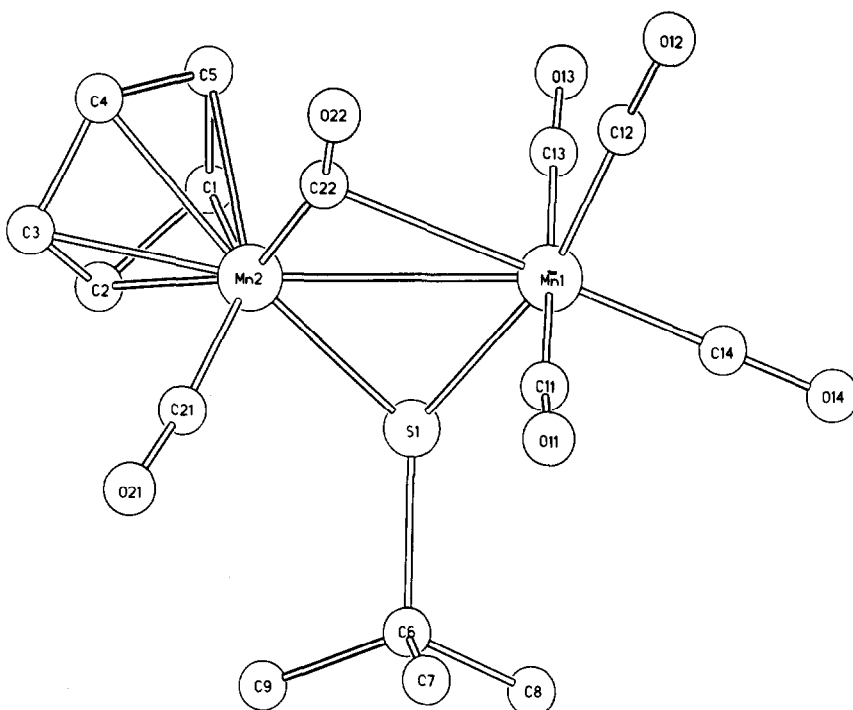


Fig. 2. Kristallstruktur von $\text{CpMn(CO)(}\mu_2\text{-S-}t\text{-C}_4\text{H}_9\text{)Mn(CO)}_4$ (5). (Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Nummer CSD 51101 hinterlegt).

Donator wirkenden $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}$ -Restes ist pyramidal ($\text{C}_t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-S-Mn}$ $120.6(2)$ bzw. $120.7(2)^\circ$; Mn-S-Mn $76.1(1)^\circ$).

Eine der beiden Carbonylgruppen des CpMn(CO)_2 -Restes bildet mit dem Manganatom der Mn(CO)_4 -Gruppe eine stark unsymmetrische Brücke (Mn(1)-C(22) $251.8(5)$, Mn(2)-C(22) $178.7(6)$ pm, Mn(2)-C(22)-O(22) $162.3(5)^\circ$). Dass diese Brückenbeziehung auch in Lösung existiert, zeigt das $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsspektrum von 5, in dem eine scharfe Bande bei 1866 cm^{-1} (siehe Experimenteller Teil) mit Sicherheit der Brückencarbonylgruppe zugeordnet werden kann.

Die beiden von den Manganatomen mit den Brückenatomen S bzw. C(22) aufgespannten Ebenen bilden untereinander einen Winkel von 162.4° .

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas. Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Stickstoff getrocknet und frisch destilliert verwendet. Das für die Chromatographie eingesetzte Kieselgel (70–230 mesh) wurde über Nacht am Hockvakuum (ca. 10^{-2} mbar) von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die photochemischen Umsetzungen wurden bei 7°C in einer Duranglasapparatur mit einer UV-Lampe (Hanau TQ 150) durchgeführt. Die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsbereich wurden in CaF_2 -Küvetten in n -Pentan, THF oder CH_2Cl_2 als Lösungsmittelspektren an einem Zeiss IR-Gerät Typ IMR 40 aufgenom-

men. Die Registrierung der Massenspektren erfolgte an einem Varian MAT 312 Massenspektrometer. Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem 80 MHz-Multikernspektrometer Typ WP 80 FT der Firma Bruker aufgenommen (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton = 2.05 ppm, Benzol = 7.27 ppm rel. TMS). Sämtliche angegebenen Beträge der chemischen Verschiebung sind δ -Werte in ppm (positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld).

Coulometrie

Die coulometrischen Messungen wurden in einer H-Zelle durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente für die Reduktion Hg (5 cm^2), für die Oxidation ein Pt/Rh-Netz (12 cm^2 , Fa. Degussa). Gegenelektrode war bei der Reduktion ein Zinkstab ($3.2\text{ mm } \varnothing$, Fa. Alfa Products), bei der Oxidation eine Pt-Spirale ($0.8\text{ mm } \varnothing$, Fa. Degussa). Als Referenzelektrode diente jeweils Platindraht ($0.8\text{ mm } \varnothing$, Fa. Degussa), als Diaphragma bzw. ionenselektive Membran wurde die Austauschfolie Permeon 5010 (sulfoniertes PE auf Teflon, Fa. Serva) verwendet. Das Arbeitspotential wurde jeweils 0.2 V ober- bzw. unterhalb des Punktes gewählt, bei dem ein merklicher Elektrolysestrom zu fließen begann. Das Ende der Elektrolyse wurde aus der Verfolgung der Strom/Zeit-Kurven entnommen. Es wurde solange elektrolysiert, bis nurmehr ein zeitlich konstanter kleiner Grundstrom angezeigt wurde. Dies war bei den verwendeten Probenmengen längstens nach 150 Min der Fall. Die Ergebnisse der coulometrischen Messungen an den Verbindungen $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SR}$ (**1**) und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SePh}$ (**2**) sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Synthesen

(A) Darstellung von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SR}$ (**1**)

1. Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit RSH. 2.74 g (10 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ werden in 300 ml THF bei 7°C 2.5 h bestrahlt, anschliessend mit 1.7 ml (15 mmol) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ zur Darstellung von **1a** bzw. mit 2.5 g (15 mmol) Adamantyl(2)-thiol zur Darstellung von **1b** versetzt und 10 h bei 20°C gerührt. Durch die Lösung wird dann 2 min lang Luft geleitet, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach intensiv violettrot auftritt. Nach Zugabe von 10 g Kieselgel wird am Hochvakuum das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Kieselgel (Säule $60 \times 3\text{ cm}$, -20°C) chromatographiert. Aus der mit n-Pentan/Diethylether 5/1 eluierten violettroten Zone erhält man das Produkt **1** in kristalliner Form.

TABELLE 3

DATEN ZUR COULOMETRIE VON **1** UND **2** (Messbedingungen siehe Exp. Teil)

Verbindung mg (mmol)	Lösungsmittel (ml)	Leitsalz (Bu_4NPF_6) g (mol l^{-1})	Elektrolyse Zeit (min)	Ladungsmenge		Anmerkung
				ber.	gef.	
				(Coulomb)		
100 (0.3) 1a	CH_2Cl_2 (80)	9.6 (0.31)	120	28.8	26.1	Oxidation
60 (0.18) 1a	CH_3CN (75)	3.0 (0.1)	150	17.3	15.9	Reduktion
23.3 (0.056) 1b	CH_3CN (75)	3.0 (0.1)	80	5.4	4.3	Reduktion
30 (0.09) 2	CH_3CN (75)	3.0 (0.1)	75	8.7	7.7	Reduktion

Ausbeuten: **1a** 1.1 g (33%), **1b** 1.2 g (29%).

Schmp.: **1a** 103°C, **1b** 122°C.

Analyse: **1a** $C_{16}H_{24}MnO_2S$ (Molmasse 335.31), Ber. (gef.) C, 57.31 (56.72); H, 7.21 (7.16); S, 9.56 (9.29); Mn, 16.4 (16.8); O, 9.54 (9.89)%; **1b** $C_{22}H_{30}MnO_2S$ (Molmasse 413.42) Ber. (gef.) C, 63.92 (64.21); H, 7.31 (7.75); S, 7.75 (7.16)%.

IR-Spektren (n-Pentan, $\nu(CO)$ -Bereich, in cm^{-1}): **1a** 1974s, 1908s; **1b** 1973s, 1909s.

Massenspektren, m/e (rel. Int. in %): **1a** M^+ 335 (14), $Cp^*MnS-t-C_4H_9^+$ 279 (73), Cp^*MnS^+ 222 (100), Cp^*Mn^+ 190 (50), ferner $Cp^*-(CH_3)_x^+$ ($x = 0-5$) mit Intensitäten um 20 **1b** M^+ 413 (9), Cp^*MnSAd^+ 357 (100), Cp^*MnS^+ 222 (42), Cp^*Mn^+ 190 (13), ferner $Cp^*-(CH_3)_x^+$ ($x = 0-5$) mit Intensitäten um 10.

Magnetische Suszeptibilität (gemessen an Kristallen von **1a**): $\mu_{eff}(293) = 2.07 \mu_B$.

2. *Bestrahlung von $Cp^*Mn(CO)_3$ mit RSH in n-Pentan.* 1.37 g (5 mmol) $Cp^*Mn(CO)_3$ werden in 300 ml n-Pentan in Gegenwart von 0.85 ml (7.5 mmol) $t-C_4H_9SH$ zur Darstellung von **1a** bzw. 1.25 g (7.5 mmol) Adamantyl-2-thiol zur Darstellung von **1b** bei 7°C 2.5 h bestrahlt. Durch die entstehende honiggelbe Lösung wird dann 2 min Luft geleitet, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach intensiv violettrot auftritt. Nach zu 1. analoger Aufarbeitung erhält man das Produkt nach Umkristallisation aus n-Pentan/Diethylether in schwarz-glänzenden Kristallen. Ausbeuten: **1a** 600 mg (36%), **1b** 720 mg (35%).

3. *Umsetzung von $Cp^*Mn(CO)_3$ THF mit $t-C_4H_9SO_2H$.* 2.1 g (7.5 mmol) $Cp^*Mn(CO)_3$ werden in 300 ml THF bei 7°C 2.5 h bestrahlt, mit 1.22 g (10 mmol) $t-C_4H_9SO_2H$ [3] versetzt und 10 h bei 20°C gerührt. Nach Chromatographie bei -20°C über Kieselgel (50 $\times$ 3 cm, Elutionsmischung n-Pentan/Diethylether 5/1) erhält man 200 mg (8%) **1a**.

(B) Darstellung von $CpMn(CO)_2SePh$ (2)

2.0 g (10 mmol) $CpMn(CO)_3$ werden in 300 ml THF bei 7°C 2.5 h bestrahlt, anschliessend mit 2.3 g (1.4 ml, 15 mmol) $PhSeH$ oder 3.1 g (10 mmol) $PhSeSePh$ oder 1.9 g (10 mmol) $PhSeO_2H$ [7] versetzt und 10 h bei 20°C gerührt. Nach Zugabe von 10 g Kieselgel wird am Hochvakuum das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (Säule 60 $\times$ 3 cm, -20°C). Aus der mit n-Pentan/Diethylether 5/1 eluierten tiefblauen Zone erhält man das Produkt **2** in kristalliner Form.

Ausbeute: 1.2 g (36%) mit $PhSeH$ oder $PhSeSePh$, 250 mg (10%) mit $PhSeO_2H$.
Schmp.: 92°C.

Analyse: $C_{13}H_{10}MnO_2Se$ (Molmasse 332.12), Ber. (gef.) C, 47.01 (46.85); H, 3.04 (2.96); Mn, 16.54 (16.84)%.

IR-Spektrum (n-Pentan, $\nu(CO)$ -Bereich, in cm^{-1}): 1996m, 1909s.

Massenspektrum, m/e (rel. Int. in %): M^+ 332 (10), $CpMnSePh^+$ 276 (100), $MnSePh^+$ 211 (16), $CpMnSe^+$ 199 (24), $CpMn^+$ 120 (87), Mn^+ 55 (76).

Magnetische Suszeptibilität (des kristallinen Feststoffs): $\mu_{eff}(293) = 1.70 \mu_B$.

(C) Darstellung von $[CpMn(CO)_2SePh][Me_4N]$ (3)

830 mg (2.5 mmol) $CpMn(CO)_2SePh$ werden in 50 ml THF/10 ml H_2O mit 95 mg (2.5 mmol) $NaBH_4$ versetzt, wobei unter heftiger Gasentwicklung die Farbe der Lösung von blau nach orange umschlägt. Anschliessend werden 0.4 g (2.5 mmol) $(CH_3)_4NBr$, gelöst in 40 ml H_2O , zugegeben. Nach Abziehen des THF am Hoch-

vakuum fällt **3** als orangeroter Niederschlag aus, der mit Diethylether extrahiert und dreimal mit 50 ml H₂O gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus THF/n-Pentan erhält man das Salz **3** in Form eines orangeroten Pulvers. Ausbeute 300 mg (30%).

Analyse: C₁₇H₂₂MnNO₂Se (Molmasse 406.28) Ber. (gef.) C, 50.26 (45.02) *; H, 5.46 (5.34); N, 3.45 (3.19)%.

¹H-NMR (Aceton-*d*₆, in ppm) Kation: 3.33 (12H, S); Anion: 4.28 (5H, S), 6.75 (3H, M), 7.68 (2H, M).

IR-Spektrum (THF, $\nu(\text{CO})$ -Bereich, in cm⁻¹) 1890s, 1816s.

*(D) Darstellung von Fe₂(CO)₆Cp⁺Mn(μ₂-CO)₂(μ₃-S) (**4**)*

260 mg (0.78 mmol) Cp⁺Mn(CO)₂S-t-C₄H₉ werden mit 500 mg (1 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 100 ml Toluol 7 h bei 60°C gerührt. Nach Filtration über Kieselgel (5 × 2 cm) wird das Eluat mit 5 g Kieselgel versetzt, am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet und bei -20°C über eine Kieselgelsäule (50 × 3 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol 3/1 wird zunächst eine gelborange (enthält Fe₂(CO)₆(μ₂-S-t-C₄H₉)₂) und eine grüne Zone (unumgesetztes Fe₃(CO)₁₂) erhalten, mit n-Pentan/Toluol 1/1 eluiert man die rote Produktzone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol die Verbindung **4** in schwarz-roten Kristallen erhalten wird.

Ausbeute: 65 mg (15%). Schmp.: Über 150°C erfolgt langsame Zersetzung ohne Schmelzen.

Analyse: C₁₈H₁₅Fe₂MnO₈S (Molmasse 558.01) Ber. (gef.) C, 38.74 (38.42); H, 2.71 (2.34); S, 5.75 (5.12)%.

¹H-NMR 1.41 ppm (S, 15H) in Benzol-*d*₆; 1.90 ppm (S, 15H) in Aceton-*d*₆.

IR-Spektrum (n-Pentan, $\nu(\text{CO})$ -Bereich, in cm⁻¹) 2068s, 2024vs, 2006s, 1980m, 1969m, 1877m, 1843w.

Massenspektrum *m/e* (rel. Int. in %) *M*⁺ 558 (15), *M*⁺ - CH₂ 544 (10), *M*⁺ - CO 530 (11), *M*⁺ - CO - CH₂ 516 (7), *M*⁺ - 2CO 502 (8), *M*⁺ - 2CO - CH₂ 488 (5), *M*⁺ - 4CO 446 (12), *M*⁺ - 4CO - CH₂ 432 (6), *M*⁺ - 5CO 418 (17), *M*⁺ - 5CO - CH₂ 404 (11), *M*⁺ - 6CO 390 (100), *M*⁺ - 6CO - CH₂ 376 (61), *M*⁺ - 7CO 362 (14), *M*⁺ - 7CO - CH₂ 348 (8), Fe₂MnSCp⁺ 334 (38), Fe₂MnSCp⁺ - CH₂ 320 (26), FeMnSCp⁺ 278 (16), FeMnSCp⁺ - CH₂ 264 (15), Fe₂MnS⁺ 199 (4), Fe₂Mn⁺ 167 (10), Fe₂S⁺ 144 (18).

*(E) Darstellung von CpMn(CO)(μ₂-CO)(μ₂-S-t-C₄H₉)Mn(CO)₄ (**5**)*

2.5 g (12.5 mmol) CpMn(CO)₃ werden in 300 ml Toluol mit 1.7 ml (15 mmol) t-C₄H₉SH 2.5 h bei 7°C bestrahlt. Nach Zugabe von 3.9 g (10 mmol) Mn₂(CO)₁₀ lässt man weitere 5 h bei 60°C rühren, wobei man eine klare orangerote Lösung erhält. Nachdem man 10 g Kieselgel zugesetzt hat, wird am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet und über eine Säule (50 × 3 cm, Kieselgel) bei -20°C chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol 5/1 eluiert man zunächst eine lange gelbe Zone (unumgesetztes CpMn(CO)₃ und Mn₂(CO)₁₀), mit Toluol erhält man schliesslich die orangerote Produktzone. Umkristallisation der nach Abziehen des

* Trotz mehrfacher Wiederholung konnte mit der verwendeten Elementaranalyseapparatur kein "richtiger" Kohlenstoffwert erhalten werden. Wir haben die Beobachtung, dass die C-Werte von Alkylammoniumsalzen metallorganischer Anionen mit den eingesetzten Analysetechniken stets zu niedrig gefunden werden, bereits früher gemacht [12].

Lösungsmittels als Öl anfallenden Substanz **5** führt zu orangeroten Kristallen. Ausbeute 360 mg (7%) bezogen auf CpMn(CO)_3 .

Schmp. 99°C.

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_6\text{S}$ (Molmasse 432.21) Ber. (gef.) C, 41.68 (41.62); H, 3.27 (2.98); Mn, 25.42 (25.15)%.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6 , in ppm) 1.35 (s, 9H), 4.15 (s, 5H).

IR-Spektrum (n-Pentan, $\nu(\text{CO})$ -Bereich, in cm^{-1}) 2070s, 1993s, 1985vs, 1965vs, 1940s, 1866m.

Massenspektrum m/e (rel Int. in %) M^+ 432 (1), $M^+ - \text{CO}$ 404 (16), $M^+ - 2\text{CO}$ 376 (12), $M^+ - 3\text{CO}$ 348 (2), $M^+ - 4\text{CO}$ 320 (15), $M^+ - 5\text{CO}$ 292 (7), $\text{CpMn}_2\text{S-t-C}_4\text{H}_9^+$ 264 (89), CpMn_2SH^+ 208 (100), CpMn_2S^+ 207 (30), Mn_2S^+ 142 (50), CpMn^+ 120 (36).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt, Bochum, danken wir für die Suszeptibilitätsmessungen.

Literatur

- 1 A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck und M. Gottlieb, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 986.
- 2 D. Sellmann, J. Müller und P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 691.
- 3 H.G. Houlton and H.V. Tartar, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 544.
- 4 J.v. Seyerl, U. Möring, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 844.
- 5 J.v. Seyerl, L. Wohlfahrt und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2868; U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 281.
- 6 G. Huttner und I. Jibril, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984)
- 7 O. Behaghel und H. Seibert, *Chem. Ber.*, 65 (1932) 816.
- 8 D. Seebach und A.K. Beck, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 314.
- 9 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) C29.
- 10 W. Hieber und P. Spacu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 233 (1937) 353; W. Hieber und C. Scharfenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 73 (1940) 1012.
- 11 V. Kiener und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 447; E.D. Schermer und W.H. Baddley, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 67.
- 12 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1286.