

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

XXXV *. METALLZENTRIERTE C–C-VERKNÜPFUNG DURCH REDUKTIVE DIMERISIERUNG VON THIOAROYL-GRUPPEN; SYNTHESE, ABFANGREAKTIONEN UND KRISTALLSTRUKTUREN VON DITHIOLEN-KOMPLEXEN

EKKEHARD LINDNER*, INGOBERT P. BUTZ, SIGURD HOEHNE, WOLFGANG HILLER und RIAD FAWZI

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 14. Juli 1983)

Summary

The *E*- and *Z*-isomeric dithiolene complexes $[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4X-4$; $X = H, F, Cl, CH_3$) are formed by the manganese-induced reductive dimerization of the thioaroyl chlorides $S=C(R^1)Cl$ via a carbenoid intermediate which is not isolable. The *Z*-isomers stabilize by coordination of the free electron pairs of the sulphur on the manganese atoms under CO elimination, to give the *cis*-dithiolene compounds $R^1_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$. *E*- $[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F-4$) and $(C_6H_5)_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ crystallize in the monoclinic space group $P2_1/n$ and $P2_1/a$ with $Z = 2$ and 4, respectively. The *E*-dithiolene compounds react with activated alkynes $R^2C\equiv CR^2$ ($R^2 = CO_2C_6H_{11}$, $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_2H_5$) to form the trapping products *E*- $[\overline{CR^2=CR^2}-(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$, containing two thiamanganacyclobutene rings connected by a centre of symmetry. For $R^2 = C_6H_4F-4$ the compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 1$.

Zusammenfassung

Bei der manganinduzierten reduktiven Dimerisierung der Thioaroylchloride $S=C(R^1)Cl$ ($R^1 = C_6H_4X-4$; $X = H, F, Cl, CH_3$) entstehen über eine nicht fassbare carbenoide Zwischenstufe die *E*- und *Z*-isomeren Dithiolen-Komplexe $[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$. Die *Z*-Isomeren stabilisieren sich durch Koordination der freien Elektronenpaare des Schwefels an den Manganatomen unter CO-Austritt

* Für XXXIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

zu den *cis*-Dithiolenverbindungen $R_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$. $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F-4$) und $(C_6H_5)_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. $P2_1/a$ mit $Z = 2$ bzw. 4. Die *E*-Dithiolenverbindungen reagieren mit aktivierten Alkinen $R^2C\equiv CR^2$ ($R^2 = CO_2C_6H_{11}$, $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_2H_5$) unter Bildung der Abfangprodukte $E-[\overline{CR^2=CR^2}(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$, welche zwei über ein Symmetriezentrum verbundene Thiamanganacyclobutenringe enthalten. Für $R^2 = C_6H_4F-4$ kristallisiert die Verbindung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$.

Einleitung

Bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen, die für den Aufbau wichtiger organischer Zwischen- und Endprodukte eine Rolle spielen [2,3], stehen Modellreaktionen über die Knüpfung von C–C-Bindungen derzeit im Vordergrund des Interesses. So wird beispielsweise die Carbonylierung metallkoordinierter Carbene zu entsprechenden Ketenkomplexen im Zusammenhang mit der Fischer–Tropsch-Synthese diskutiert [4,5]. Übergangsmetallinduzierte C–C-Verknüpfungen treten ausserdem bei der Alken- [6] und Alkinmetathese [7], Olefindimerisierung [8], [2 + 2]-Cycloaddition [9] oder Cyclotrimerisierung [10] von Alkinen auf. Kuppelungsreaktionen gleichartiger Liganden [11,12] sind in neuerer Zeit von Bercaw et al. [13] bei der reduktiven, zu einem bicyclischen Dicarben-System führenden Dimerisierung metallgebundener Carbonylliganden entdeckt und von Hoffmann theoretisch untermauert worden [14]. Über die Bildung eines Dicarben-Komplexes durch reduktive Carbin–Carbin-Kupplung berichtete auch die Arbeitsgruppe von Fischer [15]. Trotz intensiver Untersuchungen auf dem Gebiet der CS_2 -koordinierten Übergangsmetallkomplexe und über deren reaktives Verhalten [16,17] gelang erst kürzlich die Erzeugung von Tetrathiooxalat durch eisen- [18] oder nickelinduzierte [19] reduktive Dimerisierung von CS_2 . Die vorliegende Arbeit befasst sich erstmals mit einer reduktiven metallzentrierten C–C-Verknüpfung bei der Einwirkung von Thioaroylchloriden auf metallorganische Lewis-Basen.

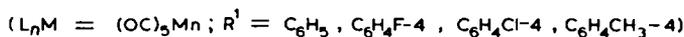
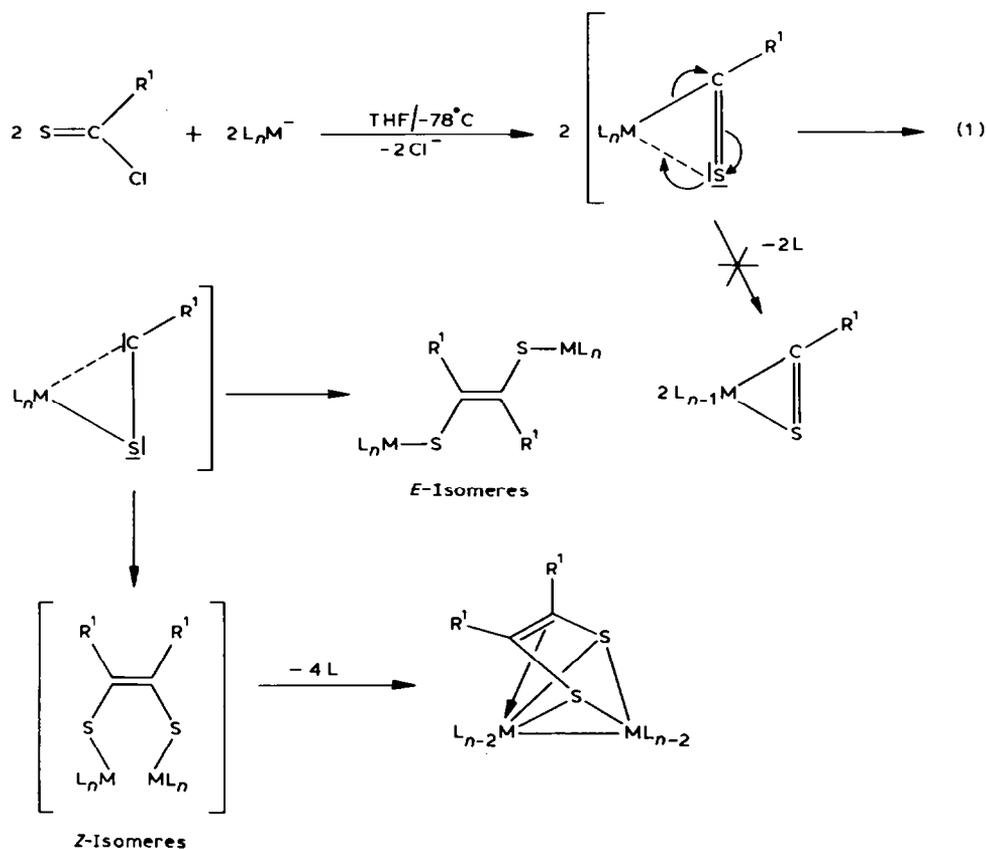
Resultate und Diskussion

Setzt man die Thioaroylchloride $S=C(R^1)Cl$ ($R^1 = C_6H_5$, C_6H_4F-4 , C_6H_4Cl-4 , $C_6H_4CH_3-4$) bei $-78^\circ C$ mit $Na[Mn(CO)_5]$ in THF um, so entstehen unter NaCl-Eliminierung gemäss Gl. 1 die *cis*- und *E*-Dithiolen-Komplexe $R_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ bzw. $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$. In einem ersten Reaktionsschritt dürfte die starke Lewis-Base $[Mn(CO)_5]^-$ unter Abspaltung von Cl^- nucleophil am Thioaroyl-C-Atom angreifen. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten [20–22] lässt sich hier ein thiophiler Angriff der Base ausschliessen, da nach neueren ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Beitrag der Sulfoniumionen-ähnlichen Grenzform $C_6H_5C\equiv\overset{\oplus}{S}$ im Thiobenzoylkation vernachlässigt werden kann [23]. Die sich anschliessende reduktive Umlagerung führt intermediär zu Carbenoiden, welche mit sich selbst zu den im Grundgerüst bekannten, in Gl. 1 angegebenen *cis*- [24] bzw. zu neuartigen *E*-Dithiolen-Komplexen reagieren. Der Mechanismus erinnert an die Dimerisierung des Zirconiumoxycarbens $(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(H)(\eta^2-CHO)$ zu *trans*- $[(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrH]_2(\mu-OCH=CHO)$ [25].

Das gleichzeitige Auftreten der *E*-isomeren Spezies deutet darauf hin, dass bei der Bildung der *cis*-Dithiolen-Komplexe primär die *Z*-Form mit noch intakten $(OC)_5Mn$ -Gruppierungen entsteht. Letztere stabilisiert sich aufgrund der stereochemisch günstigen Anordnung der Metallatome durch Koordination der freien Elektronenpaare des Schwefels unter CO-Austritt zu den *cis*-Dithiolenverbindungen $R^1_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$.

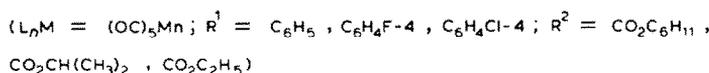
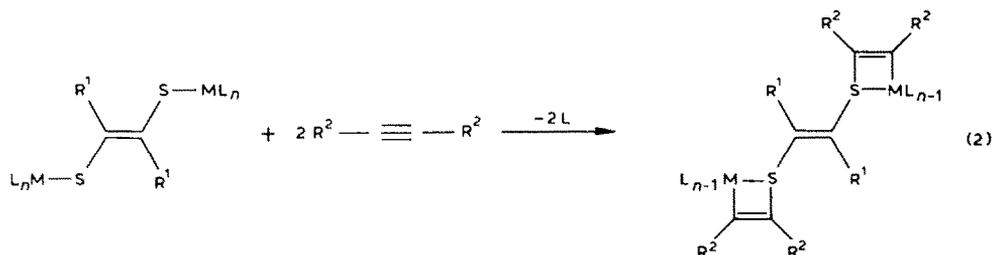
CO-Substitution der Thioacylform unter Bildung der den P=S-Systemen [26] analogen, dreigliedrigen Heterometallacyclopropene mit der Elementfolge $(OC)_4Mn-C(R)=S$ wird nicht beobachtet.

Während sich die tiefroten, kristallinen, in gesättigten Kohlenwasserstoffen leicht löslichen *cis*-Dithiolen-Komplexe $R^1_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ gegenüber Luftsauerstoff und Wärme resistent verhalten, zersetzen sich die im amorphen Zustand gelben, aus *n*-Hexan/ $CHCl_3$ 1/1 bei $-30^\circ C$ umkristallisierten hellroten *E*-Dithiolenverbindungen $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ in polaren organischen Solventien oberhalb $-20^\circ C$ ziemlich rasch in nicht weiter charakterisierte Produkte.



Deren Instabilität ist auf den in der $(OC)_5MnS$ -Gruppierung vorliegenden koordinativ ungesättigten Schwefel zurückzuführen, der als Einelektronendonator fungiert [27,28].

In einer [2 + 2]-Cycloaddition können die in Lösung sehr reaktiven Spezies $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ mit elektronenarmen Alkinen abgefangen werden. Unter koordinativer Absättigung des Schwefels und gleichzeitiger CO-Abspaltung entstehen stabile Ethen-Derivate mit *trans*-ständigen Thiamanganacyclobutenylresten:



An den Alkinen gebundene, raumbeanspruchende Estergruppen unterdrücken die parallel auftretende Oligomerisierung der Acetylene. In der Reihe $R = CO_2C_6H_{11} > CO_2CH(CH_3)_2 > CO_2C_2H_5$ ist eine deutliche Abnahme der Ausbeute von $E-[\overline{CR^2=CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ festzustellen. Die gelben Abfangprodukte lösen sich leicht in polaren organischen Solventien und sind thermisch sowie gegenüber Luftsauerstoff wenig empfindlich.

Während sich die Molmassen von $E-[\overline{CR^2=CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ wegen der geringen Flüchtigkeit nur durch Felddesorptionsmassenspektren ergeben, gestatten die elektronenstossinduzierten Spektren der *cis*-Dithiolenverbindungen $R^1_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ einen Einblick in deren Molekülaufbau. Ausgehend von den mit nur schwacher Intensität erscheinenden Molekülpeaks findet ein sechsfacher Kohlenmonoxidverlust bis zum CO-freien Fragment $[SC(R^1)=C(R^1)S]Mn_2$ statt. Dieses zerfällt in einen Mn_2S_2 -Vierring, welcher, in Analogie zu anderen derartigen Systemen, eine in der hohen Signalintensität zum Ausdruck kommende beachtliche Stabilität besitzt [29]. Die Massenspektren der thermisch instabilen und wenig flüchtigen *E*-Dithiolenverbindungen $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ liefern selbst im Felddesorptions-Massenspektrum keinen Molekülpeak.

Im 5μ -Bereich der IR-Spektren von $R^1_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ findet man in Lösung fünf auf den zweikernigen Aufbau und die unterschiedliche Geometrie der Manganatome hinweisende CO-Absorptionen (vgl. Tab. 1). Entsprechend der gestörten lokalen C_{4v} -Symmetrie der $Mn(CO)_5$ -Gruppen in $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ sind die IR-Spektren durch vier $\nu(C\equiv O)$ gekennzeichnet, da die *E*-Schwingung aufgespalten ist. Schliesslich führen die vier *cis*-ständigen CO-Liganden zwischen 2089 und 1971 cm^{-1} zu einem charakteristischen Muster von vier $\nu(C\equiv O)$ in den Spektren von $E-[\overline{CR^2=CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu-CR^1=CR^1)$.

Als C=C-Schwingung lässt sich in den IR-Spektren von $R^1_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ je eine Absorption um 1400 cm^{-1} zuordnen. Wegen der zusätzlichen η^2 -Bindung zum Mangan ist sie deutlich langwellig verschoben. Die aufgrund des Inversionszentrums in $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ IR-verbotene, jedoch Raman-aktive C=C-Schwingung erscheint im Vergleich zu den *cis*-Dithiolenverbindungen

TABELLE 1

EINIGE CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGEN IN DEN IR- UND RAMAN-SPEKTREN DER *cis*- UND *E*-DITHIOLENVERBINDUNGEN $R_2^1[\eta^2-C(\mu_2-S)Mn_2(CO)_6]$ UND $E\{-CR^2=CR^1(\mu-CR^1=CR^1)\}$ UND $E\{-CR^2=CR^2(OC)_4MnS_2(\mu-CR^1=CR^1)\}$

Verbindung	$\nu(C=O)$	$\nu(C=C)$	$\nu(C=O)$
$R_2^1[\eta^2-C(\mu_2-S)C(\mu_2-S)Mn_2(CO)_6]$			
($R^1 = C_6H_5$) ^a	2053m-st,	1981st,	1410s ^d
($R^1 = C_6H_4F-4$)	2053st,	1983st,	1414ss oder 1400ss ^d
($R^1 = C_6H_4Cl-4$) ^a	2054st,	1983st,	1407s-m ^d
($R^1 = C_6H_4CH_3-4$) ^a	2051st,	1979st,	1400s-m ^d
$E\{(OC)_5MnS_2(\mu-CR^1=CR^1)\}$			
($R^1 = C_6H_5$) ^b	2112m,	2032sst,	1537 ^c
($R^1 = C_6H_4F-4$) ^b	2118m,	2032sst,	1532 ^c
($R^1 = C_6H_4Cl-4$) ^c	2118s-m,	2040sst,	1532 ^c
$E\{-CR^2=CR^2(OC)_4MnS_2(\mu-CR^1=CR^1)\}$			
($R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) ^b	2086m-st,	1997m-st,	1716m
($R^1 = C_6H_4F-4$; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) ^b	2087st,	1997st,	1712m
($R^1 = C_6H_4Cl-4$; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) ^b	2087sst,	1997st,	1715m
($R^1 = C_6H_4F-4$; $R^2 = CO_2CH(CH_3)_2$) ^b	2088m,	1999m,	1717s
($R^1 = C_6H_4F-4$; $R^2 = CO_2C_2H_5$) ^b	2089m,	1976st-sst	1722m-s

^a In n-Hexan. ^b In CCl_4 . ^c In CH_2Cl_2 . ^d In KBr. ^e Feststoff (Raman).

TABELLE 2

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-SPEKTREN VON $E\text{-}[(\text{OC})_5\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ (IN THF- d_8 , INT. STANDARD TMS) UND $E\text{-}[\overline{\text{CR}^2=\text{CR}^2}(\text{OC})_4\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ (IN CDCl_3 , INT. STANDARD TMS) (zur Bezeichnung der Atome siehe Fig. 2)

Zuordnung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
$E\text{-}[(\text{OC})_5\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$)		
C(14)	162.7 (d)	$^1J(\text{CF})$ 244.14
C(13), C(15)	114.4 (d)	$^2J(\text{CF})$ 21.54
C(12), C(16)	133.1 (d)	$^3J(\text{CF})$ 7.18
C(11)	142.8 (d)	$^4J(\text{CF})$ 2.6
C(6)	146.0 (s)	
$E\text{-}[\overline{\text{CR}^2=\text{CR}^2}(\text{OC})_4\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$)		
C(12)-C(16),C(6)	129.1 (s), 129.4 (s), 129.5 (s), 129.9 (s)	
C(11)	155.5 (s)	
C(21),C(31)	72.6 (s), 74.3(s)	
C(22),C(26),C(32),C(36)	31.2 (s), 31.5 (s)	
C(23),C(25),C(33),C(35)	22.4 (s), 23.3 (s)	
C(24),C(34)	25.3 (s), 25.4 (s)	
C(7)	122.3 (s)	
C(5)	170.8 (s)	
$(\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$; $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$)		
C(14)	164.4 (d)	$^1J(\text{CF})$ 260.64
C(13),C(15)	116.4 (d)	$^2J(\text{CF})$ 21.52
C(12),C(16)	132.5 (d)	$^3J(\text{CF})$ 9.56
C(11)	155.5 (s)	
C(21), C(31)	72.8 (s), 74.6 (s)	
C(22),C(26),C(32),C(36)	31.3 (s), 31.5 (s)	
C(23),C(25),C(33),C(35)	23.4 (s)	
C(24),C(34)	25.4 (s)	
C(7)	121.9 (s)	
C(5)	170.2 (s)	
C(6)	127.4 (s)	

erwartungsgemäss bei höheren Wellenzahlen, entsprechend einem höheren π -Bindungsanteil.

Stellvertretend für die E -Dithiolenverbindungen wurde von $E\text{-}[(\text{OC})_5\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$) bei -25°C in THF- d_8 ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum registriert, da hier die Signale der aromatischen C-Atome durch Kopplung mit ^{19}F in Dubletts aufgespalten und somit leicht von den beiden äquivalenten, olefinischen ^{13}C -Kernen, die im gleichen Bereich als Singulett erscheinen, unterschieden werden können (vgl. Tab. 2). Wegen der relativ geringen Ausbeute einiger Abfangprodukte liessen sich nur von den leichter zugänglichen Vertretern $E\text{-}[\overline{\text{CR}^2=\text{CR}^2}(\text{OC})_4\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$; $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufnehmen und interpretieren (vgl. Tab. 2). Die C-Atome der Phenyl- und Cyclohexylgruppen absorbieren im üblichen Erwartungsbereich [30,31], wobei im Falle des am Aromaten fluorierten Vertreters eine teilweise

Aufspaltung in Dubletts beobachtet wird. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome der Thiamanganacyclobuten-Einheit gelingt durch Vergleich mit anderen bekannten Metallacyclobutenen [32]. Analog dazu erfährt das Signal der beiden äquivalenten olefinischen C-Atome im Vergleich zu den entsprechenden *E*-Dithiolenverbindungen eine Hochfeldverschiebung.

Beschreibung der Strukturen von $R^1_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$, $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ und $E-[\overline{CR^2=CR^2}(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ ($R^1 = C_6H_5$ bzw. C_6H_4F-4 ; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$)

Das Grundgerüst der Verbindung $R^1_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ ($R^1 = C_6H_5$) besteht aus einem aus den Atomen Mn(1), S(1), C(7) und C(8) definierten, fast planaren Thiamanganacyclopentenring. Ein zweites mit einem Abstand von 277 pm an Mn(1) gebundenes Manganatom ist an C(7) und C(8) η^2 -geküpft, deren Doppelbindung dadurch eine Dehnung auf 139 pm erfährt (vgl. Tab. 3), und bildet zusammen mit S(1), S(2) und Mn(1) einen mit einem Interplanarwinkel von 114° stark von der ebenen Geometrie abweichenden Vierring, entsprechend einer Schmetterlingskonformation [33] (vgl. Fig. 1). Man findet erwartungsgemäss zwei kurze Mn(1)–S(1)- bzw. Mn(1)–S(2)- und zwei lange Mn(2)–S(1)- bzw. Mn(2)–S(2)-Abstände.

Die Koordinationssphäre von Mn(1) besteht, wenn man einmal von der Metall–Metall-Bindung absieht (deren Richtung für das Koordinationspolyeder häufig keine Rolle spielt [33]), aus einer tetragonalen Pyramide mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom C(3) in der axialen und den beiden anderen C- (C(1), C(2)) und S- (S(1), S(2)) Atomen in den äquatorialen Lagen. Das zweite Manganatom befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung, wenn man die π -Bindung zu C(7) und C(8) wie die Verknüpfung mit einem einzähnigen Liganden behandelt.

Die Winkel an den beiden S-Atomen im Thiamanganacyclopentenring sind mit ca. 108° praktisch identisch. Mit 120 bzw. 117° findet man an C(7) und C(8) nur eine geringfügige Abweichung von der durch die sp^2 -Hybridisierung gegebenen Geometrie. Erwartungsgemäss stellt man am Mn(1)-Atom mit 87° den kleinsten Winkel fest. Im Vierring Mn(1)–S(1)–Mn(2)–S(2) ist der Winkel an Mn(2) aus sterischen Gründen auf 81° verengt. Die ebenfalls kleinen Winkel an den S-Atomen sind mit 74° identisch.

Die Röntgenstrukturanalysen der ein Inversionszentrum aufweisenden Verbindungen $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ und $E-[\overline{CR^2=CR^2}(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F-4$; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) bestätigen den dimeren Aufbau (vgl. Fig. 2). Als wesentliche Strukturmerkmale sind die durch eine Ethendiyl-Gruppe verknüpften, sterisch anspruchsvollen, *trans*-ständigen $(OC)_5MnS$ -Einheiten bzw. Thiamanganacyclobutenringe anzusehen. In $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ ist der Mn–C(5)-Abstand des dem S-Atom gegenüberliegenden CO-Liganden mit 180 pm signifikant kürzer als der Mittelwert der übrigen Mn–CO-Bindungen (186 pm). Dieser *trans*-Effekt lässt sich auch in $E-[\overline{CR^2=CR^2}(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ an Mn–C(2) und Mn–C(3) beobachten (vgl. Tab. 4). Die Mn–S-Abstände in $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ und $E-[\overline{CR^2=CR^2}(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ treten im oberen Erwartungsbereich für Mn–S-Einfachbindungen (231–243 pm) [28,34–36] auf. In $E-[\overline{CR^2=CR^2}(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ ist der Mn–S-Abstand infolge der durch die C(5)=C(7)-Bindung verursachten Spannung im Thiamanganacyclobutenring noch

TABELLE 3

ATOMABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) VON $(C_6H_5)_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ (I) (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

<i>Abstände</i>			
Mn(1)–Mn(2)	277.4(2)	S(1)–C(7)	175.5(8)
Mn(1)–S(1)	223.8(2)	S(2)–C(8)	176.3(7)
Mn(1)–S(2)	222.4(2)	C(7)–C(8)	139.1(9)
Mn(1)–C(1)	181.8(9)	C(7)–C(9)	150.0(10)
Mn(1)–C(2)	181.9(10)	C(8)–C(15)	146.3(11)
Mn(1)–C(3)	178.1(8)	C(1)–O(1)	113.6(11)
Mn(2)–S(1)	236.0(2)	C(2)–O(2)	112.9(12)
Mn(2)–S(2)	236.6(2)	C(3)–O(3)	113.9(10)
Mn(2)–C(4)	182.7(9)	C(4)–O(4)	111.8(12)
Mn(2)–C(5)	181.4(8)	C(5)–O(5)	112.3(10)
Mn(2)–C(6)	181.7(9)	C(6)–O(6)	111.6(11)
Mn(2)–C(7)	218.3(6)		
Mn(2)–C(8)	221.6(6)		
<i>Winkel</i>			
Mn(1)–S(1)–Mn(2)	74.2(1)	C(4)–Mn(2)–S(1)	169.4(3)
Mn(1)–S(2)–Mn(2)	74.3(1)	C(4)–Mn(2)–S(2)	94.2(2)
S(1)–Mn(1)–Mn(2)	54.9(1)	C(5)–Mn(2)–Mn(1)	136.3(3)
S(2)–Mn(1)–Mn(2)	55.2(1)	C(5)–Mn(2)–S(1)	94.1(3)
S(1)–Mn(2)–Mn(1)	50.9(1)	C(5)–Mn(2)–S(2)	162.4(3)
S(2)–Mn(2)–Mn(1)	50.5(1)	C(5)–Mn(2)–C(4)	87.9(4)
S(1)–Mn(1)–S(2)	86.6(1)	C(6)–Mn(2)–Mn(1)	73.7(3)
S(1)–Mn(2)–S(2)	80.7(1)	C(6)–Mn(2)–S(1)	100.1(3)
C(1)–Mn(1)–Mn(2)	113.1(3)	C(6)–Mn(2)–S(2)	106.2(3)
C(1)–Mn(1)–S(1)	167.5(3)	C(6)–Mn(2)–C(4)	90.2(4)
C(1)–Mn(1)–S(2)	88.3(3)	C(6)–Mn(2)–C(5)	91.3(4)
C(2)–Mn(1)–Mn(2)	109.3(3)	C(7)–S(1)–Mn(1)	107.7(2)
C(2)–Mn(1)–S(1)	91.4(3)	C(7)–S(1)–Mn(2)	62.1(2)
C(2)–Mn(1)–S(2)	161.6(3)	C(7)–C(8)–S(2)	117.2(6)
C(2)–Mn(1)–C(1)	89.9(4)	C(8)–S(2)–Mn(1)	108.8(2)
C(2)–Mn(1)–C(3)	92.5(4)	C(8)–S(2)–Mn(2)	62.9(2)
C(3)–Mn(1)–Mn(2)	146.1(3)	C(8)–C(7)–S(1)	119.5(6)
C(3)–Mn(1)–S(1)	100.4(3)	C(9)–C(7)–S(1)	116.4(5)
C(3)–Mn(1)–S(2)	105.9(3)	C(9)–C(7)–C(8)	124.1(7)
C(3)–Mn(1)–C(1)	91.9(4)	C(15)–C(8)–S(2)	117.2(5)
C(4)–Mn(2)–Mn(1)	131.6(3)	C(15)–C(8)–C(7)	125.4(7)

auf 243 pm aufgeweitet. Die gegenüber $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ trotzdem erhöhte Stabilität von $E-[\overset{\cdot}{C}R^2=CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ ist auf die koordinative Absättigung des Schwefels zurückzuführen.

Wegen der grossen thermischen Vibration von C(6) in $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ kann die C(6)–C(6')-Distanz nicht genau festgelegt werden [25]. Im üblichen Rahmen bewegen sich die C(6)–C(6')- und C(5)–C(7)-Bindungen in $E-[\overset{\cdot}{C}R^2=CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$. Dagegen ist der Mn–C(5)-Kontakt im Vergleich zu Literaturwerten [35,37] verkürzt. Mit Ausnahme von C(2)–O(2) weichen die S–Mn–C-Winkel der zum S-Atom *cis*-ständigen CO-Liganden (Abknickung in Richtung zur Mn–S-Bindung) in $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ von der angenähert oktaedrischen Koordination des Mangans ab. Diese Erscheinung beobachtet man auch bei anderen Pentacarbonylmangan-Komplexen [38–40]. Die entgegengesetzte Abwinkelung von C(2)–O(2) wird durch die räumliche Abstossung zwischen

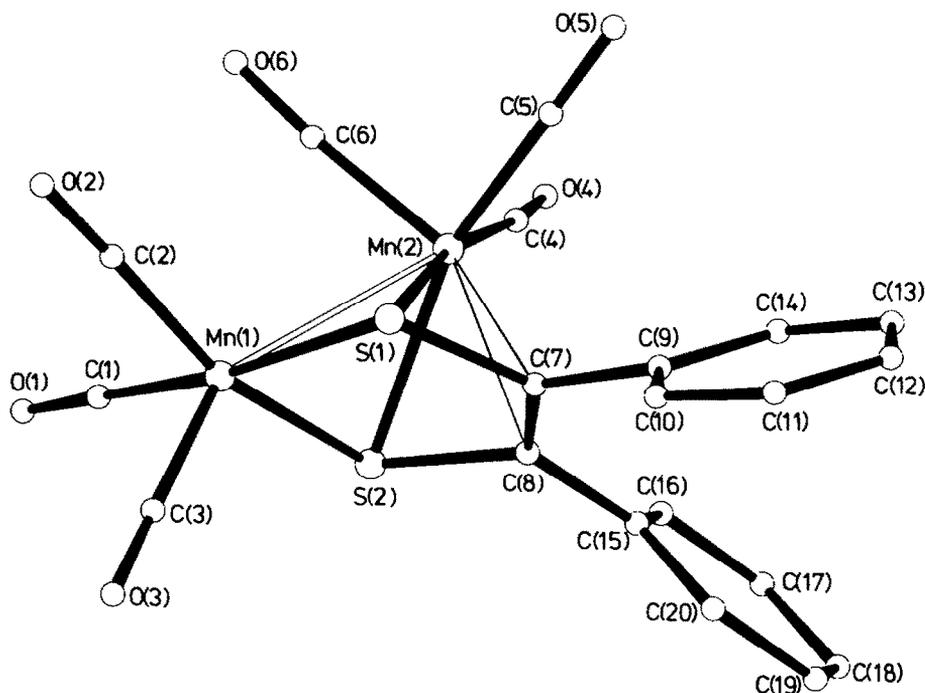


Fig. 1. ORTEP-Bild von $(C_6H_5)_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$.

diesem CO-Liganden und der an C(6') gebundenen 4-Fluorphenyl-Gruppe verursacht. Im Gegensatz dazu ist der Koordinationsoktaeder des Metalls in $E-[CR^2=CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ stark verzerrt. Verkleinert sind jeweils die Winkel S–Mn–C(1), S–Mn–C(2) und S–Mn–C(5), während S–Mn–C(3) und S–Mn–C(4) gegenüber dem 90° -Winkel aufgeweitet sind (vgl. Tab. 4). Durch die Spannungsverhältnisse im Thiamanganacyclobutenring ist der exocyclische Winkel C(5)–C(7)–C(8) mit 134° gegenüber dem Erwartungswert für sp^2 -Hybridisierung merklich vergrößert. Die Deformation der Mn–C(4)–O(4)-Gruppe ist auf die Abstoßung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom O(4) und dem in 4-Stellung des Phenylrestes befindlichen Fluoratom zurückzuführen. Die durch den planaren Mn–S–C(5)–C(7)-Vierring definierte Ausgleichsebene steht mit 88° fast senkrecht auf der Ebene S–C(6)–C(11).

Experimenteller Teil

Die Solventien für die chromatographischen Arbeiten wurden filtriert und entgast. Alle übrigen Arbeiten erfolgten unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$), frisch destillierten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der cis-Dithiolenverbindungen

$R'_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ ($R' = C_6H_4X-4$; $X = H, F, Cl, CH_3$)

Zu einer Lösung von 5.12 mmol $R^1C(S)Cl$ [41] in 50 ml THF tropft man innerhalb 30 min bei $-78^\circ C$ die Lösung einer äquimolaren Menge von $Na[Mn(CO)_5]$

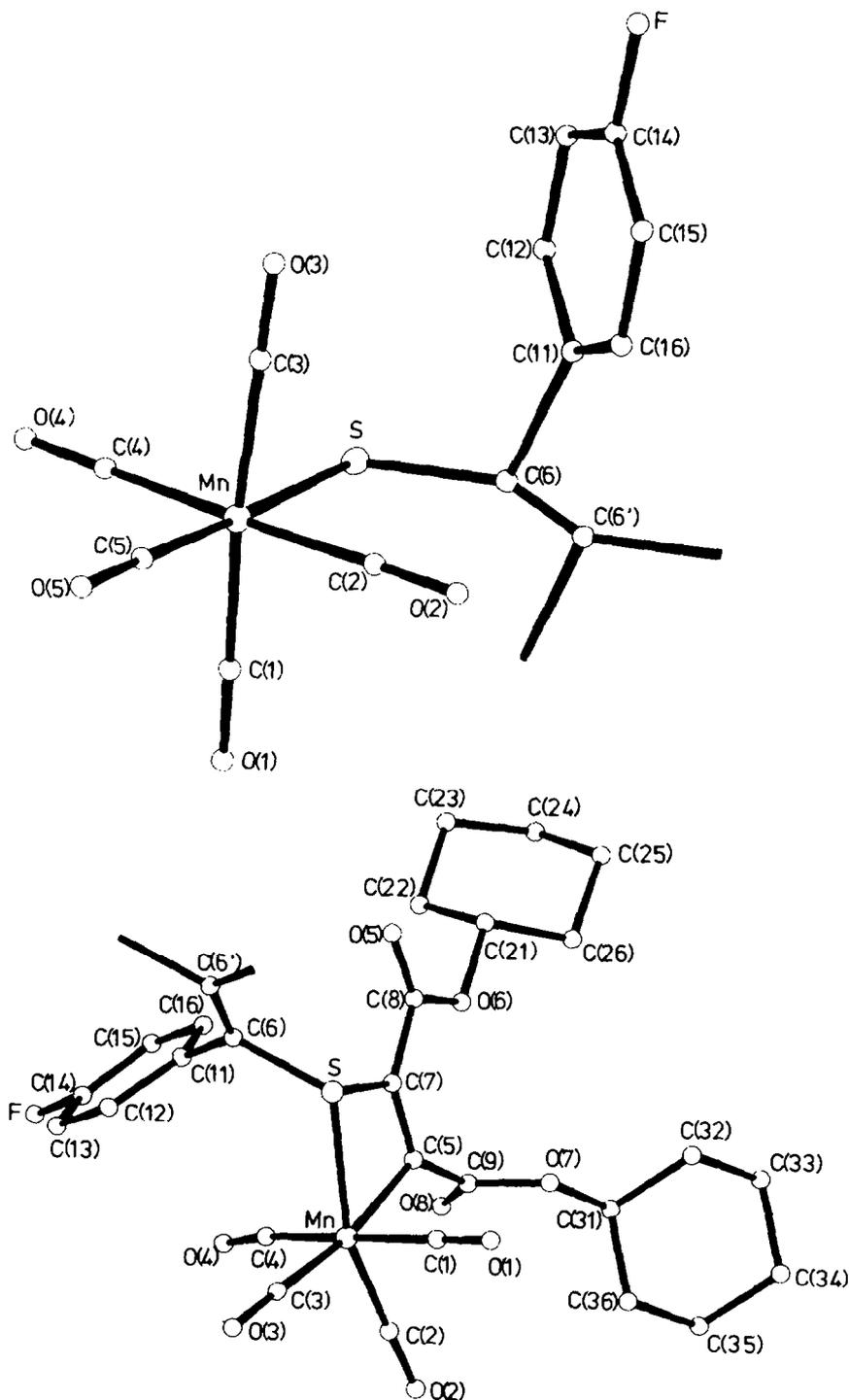


Fig. 2. ORTEP-Bilder von $E\text{-}[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ (oben) und $E\text{-}[\overline{CR^2=CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ (unten) ($R^1 = C_6H_4F-4$; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$). Da beide Moleküle ein Inversionszentrum aufweisen, ist nur eine Molekülhälfte abgebildet.

TABELLE 4

ATOMABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) VON $E_1(OC)_3MnS_2(\mu-CR^1=CR^1)$ (II) UND $E_2[CR^2CR^2(OC)_4MnS_2](\mu-CR^1=CR^1)$ (III) ($R^1 = 4-FC_6H_4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand		Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	II	III		II	III		II	III
Min-S	240.5(2)	243.4(2)	C(5)-C(9)	146.2(9)		C(8)-O(5)		
Mn-C(1)	186.8(8)	185.0(8)	C(6)-C(6')	132.7(9)		C(8)-O(6)		120.2(8)
Mn-C(2)	186.1(7)	179.2(8)	C(6)-C(11)	148.0(9)		C(9)-O(7)		133.1(8)
Mn-C(3)	187.8(8)	181.6(8)	C(7)-C(8)	146.2(9)		C(9)-O(8)		132.7(7)
Mn-C(4)	186.4(7)	185.9(8)	C(1)-O(1)	112.9(7)		O(6)-C(21)		119.5(8)
Mn-C(5)	180.2(8)	200.9(6)	C(2)-O(2)	112.8(8)		O(7)-C(31)		146.8(8)
S-C(6)		180.2(6)	C(3)-O(3)	112.5(7)		C(14)-F	136.9(7)	147.4(8)
S-C(7)		178.6(6)	C(4)-O(4)	112.4(8)				135.5(8)
C(5)-C(7)		131.1(8)	C(5)-O(5)	115.0(7)				
Atome	Winkel		Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	II	III		II	III		III	
S-Mn-C(1)	85.4(2)	84.8(2)	C(4)-Mn-C(5)	92.3(3)		C(5)-C(7)-C(8)	133.7(6)	
S-Mn-C(2)	91.4(2)	161.3(2)	Mn-S-C(6)			C(5)-C(9)-O(7)	112.9(6)	
S-Mn-C(3)	85.1(2)	102.5(2)	Mn-S-C(7)			C(5)-C(9)-O(8)	123.5(6)	
S-Mn-C(4)	84.9(2)	97.4(2)	Mn-C(1)-O(1)	179.2(6)		C(6)-C(6)-C(11)	125.5(6)	
S-Mn-C(5)	177.2(2)	67.8(2)	Mn-C(2)-O(2)	178.7(7)		C(7)-S-C(6)	107.6(3)	
C(1)-Mn-C(2)	90.5(3)	88.6(3)	Mn-C(3)-O(3)	178.9(6)		C(7)-C(5)-C(9)	126.7(6)	
C(1)-Mn-C(3)	170.6(3)	92.7(3)	Mn-C(4)-O(4)	178.5(7)		C(7)-C(8)-O(5)	124.9(6)	
C(1)-Mn-C(4)	89.5(3)	173.2(3)	Mn-C(5)-O(5)	178.9(6)		C(7)-C(8)-O(6)	112.0(6)	
C(1)-Mn-C(5)	94.5(3)	89.8(3)	Mn-C(5)-C(7)			C(8)-O(6)-C(21)	118.0(5)	
C(2)-Mn-C(3)	89.9(3)	95.4(3)	Mn-C(5)-C(9)			C(9)-O(7)-C(31)	117.3(5)	
C(2)-Mn-C(4)	176.3(3)	87.4(3)	S-C(6)-C(6')			O(5)-C(8)-O(6)	123.1(7)	
C(2)-Mn-C(5)	91.4(3)	94.8(3)	S-C(6)-C(11)			O(8)-C(9)-O(7)	123.4(6)	
C(3)-Mn-C(4)	89.5(3)	92.8(3)	S-C(7)-C(5)					
C(3)-Mn-C(5)	94.9(3)	169.7(3)	S-C(7)-C(8)					

in ebensoviel THF. Nach raschem Erwärmen auf Raumtemperatur filtriert man (D4) und zieht das Solvens im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 20 ml n-Hexan versetzt, die entstehende Lösung kurz gerührt und abermals filtriert (D3). Das Filtrat arbeitet man mitteldruckchromatographisch mit n-Hexan an Kieselgel auf. Die zweite (rote) Fraktion wird aus wenig n-Hexan umkristallisiert.

Hexacarbonyldiphenyl[η^2 -di(μ_2 -thiolen)]dimangan (Mn–Mn). Einwaage 1116 mg (5.12 mmol) Na[Mn(CO)₅] und 802 mg (5.12 mmol) C₆H₅C(S)Cl. Ausbeute 400 mg (30%). Schmp. 156°C. MS (70 eV): $m/e = 492$ ($M - \text{CO}$); 464 ($M - 2\text{CO}$); 436 ($M - 3\text{CO}$); 380 ($M - 5\text{CO}$); 352 ($M - 6\text{CO}$); 174 (Mn₂S₂). (Gef.: C, 46.32; H, 1.95; Mn, 21.41; S, 12.18; Molmasse massenspektrometr., 520. C₂₀H₁₀Mn₂O₆S₂ ber.: C, 46.17; H, 1.94; Mn, 21.12; S, 12.33%; Molmasse, 520.3).

Hexacarbonyldi-4-fluorphenyl[η^2 -di(μ_2 -thiolen)]dimangan (Mn–Mn). Einwaage 1116 mg (5.12 mmol) Na[Mn(CO)₅] und 894 mg (5.12 mmol) 4-FC₆H₄C(S)Cl. Ausbeute 385 mg (27%). Schmp. 152°C. MS (70 eV): $m/e = 528$ ($M - \text{CO}$); 500 ($M - 2\text{CO}$); 472 ($M - 3\text{CO}$); 388 ($M - 6\text{CO}$); 174 (Mn₂S₂). (Gef.: C, 43.82; H, 1.81; F, 7.36; Mn, 19.57; S, 11.75; Molmasse massenspektrometr., 556. C₂₀H₈F₂Mn₂O₆S₂ ber.: C, 43.18; H, 1.45; F, 6.36; Mn, 19.75; S, 11.53%; Molmasse 556.3).

Hexacarbonyldi-4-chlorphenyl[η^2 -di(μ_2 -thiolen)]dimangan (Mn–Mn). Einwaage 1116 mg (5.12 mmol) Na[Mn(CO)₅] und 978 mg (5.12 mmol) 4-ClC₆H₄C(S)Cl. Ausbeute 295 mg (20%). Schmp. 153°C. MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): $m/e = 560$ ($M - \text{CO}$); 532 ($M - 2\text{CO}$); 504 ($M - 3\text{CO}$); 420 ($M - 6\text{CO}$); 174 (Mn₂S₂). (Gef.: C, 40.56; H, 1.21; Cl, 11.53; Mn, 19.01; S, 10.02; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ³⁵Cl), 588. C₂₀H₈Cl₂Mn₂O₆S₂ ber.: C, 40.77; H, 1.37; Cl, 12.04; Mn, 18.65; S, 10.88%; Molmasse, 589.2).

Hexacarbonyldi-4-tolyl[η^2 -di(μ_2 -thiolen)]dimangan (Mn–Mn). Einwaage 1116 mg (5.12 mmol) Na[Mn(CO)₅] und 874 mg (5.12 mmol) 4-CH₃C₆H₄C(S)Cl. Ausbeute 293 mg (21%). Schmp. 149°C. MS (70 eV): $m/e = 520$ ($M - \text{CO}$); 492 ($M - 2\text{CO}$); 464 ($M - 3\text{CO}$); 408 ($M - 5\text{CO}$); 380 ($M - 6\text{CO}$); 174 (Mn₂S₂). (Gef.: C, 47.71; H, 3.58; Mn, 20.32; S, 11.32; Molmasse massenspektrometr., 548. C₂₂H₁₄Mn₂O₆S₂ ber.: C, 48.19; H, 2.75; Mn, 20.04; S, 11.69%; Molmasse 548.3).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der E-Dithiolenverbindungen E-[(OC)₅MnS]₂(μ -CR^l=CR^l) (R^l = C₆H₄X-4; X = H, F, Cl)

Zu 50 ml THF tropft man bei –78°C innerhalb von 30 min gleichzeitig Lösungen von 5.12 mmol R^lC(S)Cl und die äquimolare Menge Na[Mn(CO)₅] in jeweils ebensoviel THF. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei –25°C filtriert (D3) und das Solvens im Vakuum entfernt. Den Rückstand wäscht man bis das Filtrat farblos abläuft. Danach wird das Rohprodukt an Kieselgel (L 20 cm, Ø 3 cm, Aktivitätsstufe I, Eluiermittel CHCl₃) säulenchromatographisch bei –25°C aufgearbeitet. Die zweite (rote) Fraktion kristallisiert man aus wenig CHCl₃/n-Hexan 1/2 bei –30°C um.

E-Diphenyldithiolen-S,S'-bis(pentacarbonylmangan). Einwaage 1116 mg (5.12 mmol) Na[Mn(CO)₅] und 802 mg (5.12 mmol) C₆H₅C(S)Cl. Ausbeute 388 mg (24%). Zers.-P. 86°C. MS (FD, 8 kV): $m/e = 520$ ($M - 4\text{CO}$). (Gef.: C, 45.58; H, 1.53; Mn, 17.24; S, 9.89. C₂₄H₁₀Mn₂O₁₀S₂ ber.: C, 45.58; H, 1.59; Mn, 17.37; S, 10.14%; Molmasse 632.3).

E-Di-4-fluorphenyldithiolen-S,S'-bis(pentacarbonylmangan). Einwaage 1116 mg

(5.12 mmol) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und 894 mg (5.12 mmol) $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{S})\text{Cl}$. Ausbeute 480 mg (28%). Zers.-P. 83°C . MS (FD, 8 kV): $m/e = 556$ ($M - 4\text{CO}$). (Gef.: C, 43.48; H, 1.34; F, 5.89; Mn, 16.83; S, 8.98. $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{F}_2\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ ber.: C, 43.13; H, 1.21; F, 5.57; Mn, 16.44; S, 9.59%; Molmasse 668.3).

E-Di-4-chlorphenyldithiolen-S,S'-bis(pentacarbonylmangan). Einwaage 1116 mg (5.12 mmol) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und 978 mg (5.12 mmol) $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{S})\text{Cl}$. Ausbeute 249 mg (14%). Zers.-P. 84°C . MS (70 eV, bez. auf ^{35}Cl): $m/e = 246$ [$(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{C}_2$]. (Gef.: C, 40.95; H, 1.15; Cl, 9.56; Mn, 15.40; S, 9.32; $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ ber.: C, 41.11; H, 1.15; Cl, 10.11; Mn, 15.67; S, 9.14%; Molmasse 701.2).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Dithiamanganacyclobutenyldiphenylethene
 $E\text{-}[\overline{\text{CR}^2=\text{CR}^2(\text{OC})_4\text{MnS}}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{X-4}$; $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$; $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)

Zu einer Suspension aus 0.5–1.0 mmol $E\text{-}[(\text{OC})_5\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ in 100 ml n-Hexan gibt man 2–4 mmol des Alkins $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^2$. Man rührt die Reaktionsmischung 5 h bei Raumtemperatur und filtriert (D4) die Lösung anschliessend. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand mitteldruckchromatographisch mit n-Hexan/ CCl_4 3/1 an Kieselgel aufgearbeitet. Zur weiteren Reinigung wird die dritte (gelbe) Fraktion aus n-Hexan/ CCl_4 4/1 umkristallisiert.

E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(cyclohexoxycarbonyl)-1 λ^3 -thia-2-manganacyclobuten-1-yl]diphenylethen. Einwaage 632 mg (1.0 mmol) $E\text{-}[(\text{OC})_5\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$) und 1121 mg (4.0 mmol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11})_2$. Ausbeute 140 mg (12%). Zers.-P. 151°C . MS (FD, 8 kV): $m/e = 1132$ ($M - \text{H}$). (Gef.: C, 57.14; H, 4.93; Mn, 9.65; S, 5.78; $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{Mn}_2\text{O}_{16}\text{S}_2$ ber.: C, 57.25; H, 4.80; Mn, 9.70; S, 5.66%; Molmasse 1133.0).

E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(cyclohexoxycarbonyl)-1 λ^3 -thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen. Einwaage 668 mg (1.0 mmol) $E\text{-}[(\text{OC})_5\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$) und 1122 mg (4.0 mmol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11})_2$. Ausbeute 161 mg (14%). Zers.-P. 145°C . (Gef.: C, 56.09; H, 4.65; F, 3.58; Mn, 9.20; S, 6.11; Molmasse massenspektrometr. (FD), 1169. $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{F}_2\text{Mn}_2\text{O}_{16}\text{S}_2$ ber.: C, 55.48; H, 4.48; F, 3.35; Mn, 9.40; S, 5.49%; Molmasse 1169.0).

E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(cyclohexoxycarbonyl)-1 λ^3 -thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-chlorphenylethen. Einwaage 351 mg (0.5 mmol) $E\text{-}[(\text{OC})_5\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$) und 561 mg (2.0 mmol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11})_2$. Ausbeute 45 mg (8%). Zers.-P. 150°C . MS (FD, 8 kV; bez. auf ^{35}Cl): $m/e = 1200$ ($M - \text{H}$). (Gef.: C, 53.93; H, 3.99; Cl, 5.56; Mn, 8.98; S, 4.54; $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{O}_{16}\text{S}_2$ ber.: C, 53.96; H, 4.36; Cl, 6.00; Mn 9.14; S, 5.33%; Molmasse 1201.9).

E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(isopropoxycarbonyl)-1 λ^3 -thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen. Einwaage 668 mg (1.0 mmol) $E\text{-}[(\text{OC})_5\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$) und 792.9 mg (4.0 mmol) $\text{C}_2[\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$. Ausbeute 38 mg (4%). Zers.-P. 133°C . (Gef.: C, 50.76; H, 4.66; F, 4.17; Mn, 10.78; S, 6.33; $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{Mn}_2\text{O}_{16}\text{S}_2$ ber.: C, 50.01; H, 3.60; F, 3.77; Mn, 10.89; S, 6.36%; Molmasse 1008.7).

E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(ethoxycarbonyl)-1 λ^3 -thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen. Einwaage 668 mg (1.0 mmol) $E\text{-}[(\text{OC})_5\text{MnS}]_2(\mu\text{-CR}^1=\text{CR}^1)$ ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$) und 681 mg (4.0 mmol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ausbeute 21 mg (2%). Zers.-P. 125°C . Gef.: C, 47.68; H, 2.96; F, 4.36; Mn, 10.98; S, 7.40; Molmasse

massenspektrometr., 953. $C_{38}H_{28}F_2Mn_2O_{16}S_2$ ber.: C, 47.91; H, 2.96; F, 3.99; Mn, 11.53; S, 6.73%; Molmasse 952.6).

Kristallstrukturen von I–III *

$(C_6H_5)_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ kristallisiert aus n-Hexan in Form tafelförmiger Einkristalle, von denen einer mit den ungefähren Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$ für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen leitet sich die monokline Raumgruppe $P2_1/a$ ab. Die gemessenen Gitterkonstanten wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 [42] anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel verfeinert (vgl. Tab. 7). Zur Strukturbestimmung wurden im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3\text{--}60^\circ$ mit $Cu\text{-}K_\alpha$ -Strahlung und ω/θ -Scan 6682 Reflexe registriert, wobei nach der Mittelung 2696 Reflexe mit $I \geq 1\sigma(I)$ verblieben. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden [43]. Eine Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen Gütefaktor von 0.122, unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der R -Wert auf 0.069. Bei der Einbeziehung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich schliesslich der endgültige R -Wert von 0.066.

$E\text{-}[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$) bildet unter 500 bar CO-Druck nadelförmige Einkristalle (Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$) der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (aus Buerger-Präzessionsaufnahmen). Die verfeinerten Gitterkonstanten finden sich in Tab. 7. Im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3\text{--}22^\circ$ wurden mit monochromatischer $Mo\text{-}K_\alpha$ -Strahlung und ω/θ -Scan 1455 Intensitäten registriert, von denen 1034 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ für die weiteren Rechnungen verwendet wurden. Aus einer Patterson-Synthese [44] wurden die Lagen der Mn- und S-Atome abgeleitet, nachfolgende Differenzfourier-Synthesen zeigten die Positionen der noch fehlenden Atome. Eine Verfeinerung der Lagen aller Atome (ausser H) mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R -Wert von 0.088, bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich dieser auf 0.032. Dabei war eine ungewöhnliche hohe Vibration von C(6) senkrecht zur S–C(6)-Achse zu beobachten. Über diesen Effekt berichten auch Bercaw et al. [25]. Bei der endgültigen Verfeinerung (C(6) mit isotropem Temperaturfaktor) konvergierte der R -Wert zu 0.049.

Für die Röntgenuntersuchung von $E\text{-}[\overline{CR^2=CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) wurde ein aus n-Hexan/ $CCl_4 = 4/1$ erhaltener Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ verwendet. Die trikline Kristallklasse resultierte aus Buerger-Präzessionsaufnahmen. Die Gitterkonstanten wurden auf dem Diffraktometer CAD 4 verfeinert (vgl. Tab. 7). Die Intensitäten wurden mit ω/θ -Scan und $Mo\text{-}K_\alpha$ -Strahlung im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3\text{--}23^\circ$ gemessen. Von 6320 registrierten Reflexen verblieben nach der Mittelung 3620 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. Für die Strukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnung bestätigte. Mit Multan [45] gelang die Lösung der Struktur. Eine Verfeinerung aller Atomlagen mit

(Fortsetzung s.S. 116)

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50499, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

TABELLE 5

ORTSKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER ATOME VON $(C_6H_4)_2[\eta^2-C(\mu_2-S)Mn_2(CO)_6]$ (I) (Standardabweichungen in Klammern). DIE ISOTROPEN TEMPERATURPARAMETER DER ANISOTROP VERFEINERTEN ATOME ENTSPRECHEN DER FORMEL $4/3 [B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab(\cos \gamma) + B_{13}ac(\cos \beta) + B_{23}bc(\cos \alpha)]^a$

Atom	X	Y	Z	B	Atom	X	Y	Z	B
Mn(1)	0.2061(1)	0.2787(1)	0.8473(1)	2.39	C(6)	0.3544(5)	0.3585(9)	0.9964(7)	3.2
Mn(2)	0.3608(1)	0.2956(1)	0.8572(1)	1.98	C(7)	0.3234(4)	0.1401(8)	0.7250(6)	2.0
S(1)	0.2812(1)	0.1058(2)	0.8361(2)	2.45	C(8)	0.3089(4)	0.2614(6)	0.6667(5)	1.9
S(2)	0.2499(1)	0.3754(2)	0.7124(2)	2.39	C(9)	0.3711(4)	0.0312(7)	0.6960(6)	2.3
O(1)	0.1384(4)	0.5369(6)	0.8814(5)	4.3	C(10)	0.3412(6)	-0.0961(8)	0.6819(10)	5.2
O(2)	0.1928(4)	0.1880(8)	1.0747(6)	5.9	C(11)	0.3819(7)	-0.1944(10)	0.6440(14)	8.7
O(3)	0.0551(4)	0.1678(7)	0.7218(7)	5.5	C(12)	0.4512(6)	-0.1678(11)	0.6246(12)	7.2
O(4)	0.4588(4)	0.5251(7)	0.8464(6)	5.6	C(13)	0.4817(5)	-0.0450(10)	0.6440(8)	4.3
O(5)	0.5049(4)	0.1554(8)	0.9768(6)	5.6	C(14)	0.4415(4)	0.0570(8)	0.6762(7)	3.2
O(6)	0.3564(4)	0.4010(8)	1.0834(5)	5.7	C(15)	0.3331(4)	0.2980(7)	0.5647(6)	2.1
C(1)	0.1650(5)	0.4379(9)	0.8691(6)	3.1	C(16)	0.3644(5)	0.4222(8)	0.5558(7)	3.6
C(2)	0.1990(5)	0.2220(9)	0.9880(8)	3.6	C(17)	0.3851(6)	0.4578(10)	0.4575(7)	4.6
C(3)	0.1133(5)	0.2138(9)	0.7705(7)	4.4	C(18)	0.3733(5)	0.3701(11)	0.3668(8)	4.8
C(4)	0.4210(5)	0.4372(9)	0.8452(7)	3.2	C(19)	0.3423(5)	0.2474(10)	0.3733(7)	4.0
C(5)	0.4490(5)	0.2061(9)	0.9301(7)	3.2	C(20)	0.3208(5)	0.2110(8)	0.4718(6)	3.1

^a a, b, c als reziproke Gitterkonstanten.

TABELLE 6

ORTSKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER ATOME VON $E\{(\text{OC})_2\text{MnS}\}_2$ ($\mu\text{-CR}^1\text{-CR}^1$) (II) UND $E\{\text{CR}^2\text{CR}^2(\text{OC})_4\text{MnS}\}_2$ ($\mu\text{-CR}^1\text{-CR}^1$) (III) ($R^1 = 4\text{FC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$, Standardabweichungen in Klammern). DIE ISOTROPEN TEMPERATURPARAMETER DER ANISOTROP VERFEINERTEN ATOME ENTSPRECHEN DER FORMEL $4/3 [B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab(\cos \gamma) + B_{13}ac(\cos \beta) + B_{23}bc(\cos \alpha)]^a$

Atom	X	Y	Z	B	Atom	X	Y	Z	B
II									
Mn	0.2417(1)	0.13272(9)	0.1095(1)	3.36(2)	C(3)	0.3638(7)	1218(7)	0.2780(7)	4.1(2)
S	0.4361(2)	0.1641(2)	0.0548(2)	3.86(4)	C(4)	0.2407(8)	0.2904(7)	0.1267(7)	4.6(2)
F	0.8601(6)	-0.0846(6)	0.5434(5)	8.5(2)	C(5)	0.0954(7)	0.1165(7)	0.1513(7)	4.5(2)
O(1)	0.0855(7)	0.1579(6)	-0.1704(5)	7.0(2)	C(6)	0.499(1)	0.033(1)	0.031(1)	9.9(4) ^b
O(2)	0.2573(6)	-0.1188(5)	0.0786(5)	5.4(1)	C(11)	0.6151(8)	-0.025(1)	0.1767(7)	6.4(3)
O(3)	0.4380(6)	0.1166(6)	0.3786(5)	6.1(2)	C(12)	0.7103(8)	0.0570(9)	0.2396(8)	6.0(2)
O(4)	0.2386(7)	0.3852(5)	0.1387(5)	7.1(2)	C(13)	0.7955(8)	0.0377(9)	0.3652(8)	5.5(2)
O(5)	0.0008(5)	0.1062(6)	0.1759(5)	6.7(2)	C(14)	0.7778(8)	-0.0639(8)	0.4201(7)	5.4(2)
C(1)	0.1450(8)	0.1479(7)	-0.0651(7)	4.6(2)	C(15)	0.6839(8)	-0.1459(8)	0.3632(7)	5.3(2)
C(2)	0.2530(7)	-0.0238(7)	0.0906(6)	3.8(2)	C(16)	0.6005(8)	-0.1260(9)	0.2355(7)	6.1(2)

III

O(1)	0.5246(8)	0.3102(10)	0.4517(9)	3.9(9)	C(13)	-0.194(1)	0.2145(10)	0.5236(12)	2.6(10)
O(2)	0.4771(9)	-0.0324(8)	0.3858(8)	3.3(9)	C(14)	-0.180(1)	0.1951(11)	0.4096(12)	2.9(10)
O(3)	0.1929(11)	0.1720(10)	0.7086(8)	4.1(9)	C(15)	-0.108(1)	0.2556(11)	0.3140(11)	2.5(10)
O(4)	0.1113(8)	0.0685(7)	0.4080(8)	3.4(8)	C(16)	-0.036(1)	0.3385(11)	0.3338(11)	2.3(10)
O(5)	0.1968(9)	0.5282(7)	0.2058(7)	2.8(8)	C(21)	0.315(1)	0.4414(12)	-0.0223(11)	2.8(10)
O(6)	0.3270(8)	0.3768(8)	0.0797(7)	2.6(8)	C(22)	0.204(2)	0.4015(15)	-0.0461(14)	3.8(10)
O(7)	0.5567(7)	0.1955(7)	0.1235(7)	2.2(7)	C(23)	0.194(2)	0.4675(18)	-0.1551(16)	4.8(10)
O(8)	0.4029(9)	0.0863(9)	0.1389(8)	3.2(9)	C(24)	0.326(2)	0.4379(16)	-0.2621(14)	4.5(10)
C(1)	0.441(1)	0.2690(11)	0.4495(11)	2.5(9)	C(25)	0.441(2)	0.4716(17)	-0.2360(16)	5.0(10)
C(2)	0.409(1)	0.0588(11)	0.4119(11)	2.5(10)	C(26)	0.448(1)	0.4023(14)	-0.1255(13)	3.8(10)
C(3)	0.234(1)	0.1859(11)	0.6071(11)	2.5(10)	C(31)	0.654(1)	0.1202(10)	0.0197(10)	1.9(10)
C(4)	0.175(1)	0.1270(10)	0.4276(10)	2.1(10)	C(32)	0.746(1)	0.2073(13)	-0.0583(12)	2.8(10)
C(5)	0.349(1)	0.2456(9)	0.2776(9)	1.7(9)	C(33)	0.854(1)	0.1373(14)	-0.1676(13)	3.0(10)
C(6)	0.028(1)	0.4474(9)	0.4716(8)	1.5(9)	C(34)	0.934(1)	0.0327(13)	-0.1300(12)	2.8(10)
C(7)	0.268(1)	0.3511(10)	0.2799(9)	1.7(9)	C(35)	0.843(1)	-0.0513(13)	-0.0506(12)	3.0(10)
C(8)	0.262(1)	0.4291(10)	0.1878(10)	1.9(10)	C(36)	0.731(1)	0.0191(12)	0.0609(12)	2.9(10)

^a a, b, c als reziproke Gitterkonstanten. ^b Wurde nur isotrop verfeinert, wobei B für $\exp(-B \times \sin^2 \theta / \lambda^2)$ definiert ist.

TABELLE 7

STRUKTURDATEN VON $(C_6H_5)_2[\eta^2-C(\mu_2-S)=C(\mu_2-S)]Mn_2(CO)_6$ (I), $E-[(OC)_5MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ (II) UND $E-[CR^2CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu-CR^1=CR^1)$ (III) ($R^1 = 4-FC_6H_4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$)

	I	II	III
Formel	$Mn_2S_2O_6C_{20}H_{10}$	$Mn_2S_2F_2O_{10}C_{24}H_8$	$Mn_2S_2F_2O_{16}C_{54}H_{52}$
Molmasse	520.3	668.3	1169.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten			
a	1812.4(3) pm	1072.2(3) pm	1112.4(2) pm
b	1006.4(3) pm	1175.7(2) pm	1131.6(3) pm
c	1196.5(3) pm	1123.6(3) pm	1227.4(2) pm
α	90°	90°	88.48(2)°
β	107.47(4)°	111.16(3)°	66.69(2)°
γ	90°	90°	80.31(2)°
Z	4	2	1
Zellvolumen	2081.7×10^6 pm ³	1321.0×10^6 pm ³	1397.0×10^6 pm ³
Dichte	$d_{ber.} 1.660$ g/cm ³	1.680 g/cm ³	1.346 g/cm ³

isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R -Wert von 0.129. Die Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren verbesserte den R -Wert bei der Verfeinerung auf 0.071. Bei der Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturformelrechnung ergab sich der endgültige R -Wert von 0.069. Die Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Verbindungen I–III finden sich in Tab. 5 und 6.

Massen-, IR-, Raman-, $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen und Mitteldruckflüssigkeitschromatographie

Massenspektren: Varian MAT 711 A. IR-Spektren: Beckman IR 12 und Spektrometer IFS 113 c der Fa. Bruker. Raman-Spektren: Coderg, Modell PH 1 mit Coherent CR 3000 Krypton-Laser (Erregerlinie 647.1 nm, Energie 200 mW). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WM 400 (int. Standard TMS; Messfrequenzen 20.1 bzw. 100.164 MHz). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin–Elmer, Modell 4000. Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Merck Fertigsäule, Modell Lobar Gr. B. (310-25) LiChroprep Si 60 (40–63 μm) sowie Duramat Dosierpumpe der Fa. CFG und UV-Detektor, Typ 6, Schreiber UA 5 und Multiplexer 1133 der Fa. ISCO.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der BASF-Aktiengesellschaft und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien besonders verpflichtet. Schliesslich danken wir Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

Literatur

- 1 E. Lindner, I.P. Butz, W. Hiller, R. Fawzi und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck; *Angew. Chem. Suppl.*, im Druck.
- 2 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 117.

- 3 C. Masters, *Adv. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 61.
- 4 W.A. Herrmann und J. Plank, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 525.
- 5 P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 121.
- 6 K.C. Ott und R.H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5922.
- 7 J.H. Wengrovius, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3932.
- 8 S.J. McLain, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5451.
- 9 A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Shapley, R. White und J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 597.
- 10 D.R. McAlister, J.E. Bercaw und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1666.
- 11 F.A. Cotton und W.T. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5094.
- 12 C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1263.
- 13 D.H. Berry, J.E. Bercaw, A.J. Jircitano und K.B. Mertes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4712.
- 14 R. Hoffmann, C.N. Wilker, S.J. Lippard, J.L. Templeton und D.C. Brower, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 146.
- 15 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 444.
- 16 M.G. Mason, P.N. Swepston und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 411.
- 17 A.J. Carty, P.H. Dixneuf, A. Gorgues, F. Hartstock, H. Le Bozec und N.J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3929.
- 18 P.V. Broadhurst, B.F.G. Johnson, J. Lewis und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 140.
- 19 J.J. Maj, A.D. Rae und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4278.
- 20 H. Alper und H.-N. Paik, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) 225.
- 21 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 377.
- 22 W. Walter, H.-W. Lücke und G. Adiwidjaja, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 11.
- 23 G.A. Olah, G.K.S. Prakash, T. Nakajima, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 812.
- 24 R.B. King und C.A. Eggers, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1214.
- 25 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2716.
- 26 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 787.
- 27 H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 322.
- 28 V. Küllmer, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 224.
- 29 K. Edgar, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und J. M. Wilson, *J. Chem. Soc., A* (1967) 379.
- 30 E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C-NMR-Spectroscopy, 2. Aufl., S. 183, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.
- 31 P.V. Petrovskii, V.N. Setkina, S.P. Dolgova und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 177.
- 32 F.Y. Petillon, F. Le Floch-Perennou, J.E. Guerschais und D.W.A. Sharp, *J. Organomet. Chem.*, 173 (1979) 89.
- 33 H. Vahrenkamp und E. Keller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1991.
- 34 F.W. Einstein, E. Enwall, N. Flitcroft und J.M. Leach, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 885.
- 35 R.L. Bennett, M.I. Bruce, I. Matsuda, R.J. Doedens, R.G. Little und J.T. Veal, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) C72.
- 36 A. Müller, W.-O. Nolte und B. Krebs, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 279.
- 37 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3281.
- 38 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1486.
- 39 L.F. Dahl und R.E. Rundle, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 419.
- 40 S.J. La Placa, W.C. Hamilton, J.A. Ibers und A. Davison, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1928.
- 41 H. Viola und R. Mayer, *Z. Chem.*, 15 (1975) 348.
- 42 Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf Nonius, Delft, Holland.
- 43 Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976; Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- 44 Structure Determination Package (SDP) von B.A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840, U.S.A. und Enraf Nonius, Delft, Holland.
- 45 Multan 76, P. Main et al., Department of Physics, University of York, York England.