Die (1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl)thiolato-verbrückten Zweikernkomplexe – $Mn_2(CO)_8(\mu_2\text{-}SC_7H_7)_2$ und $Mn_2(CO)_6(C{\equiv}N^tBu)_2(\mu_2\text{-}SC_7H_7)_2$

The (1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl)thiolato-Bridged Dinuclear Complexes $Mn_2(CO)_8(\mu_2\text{-}SC_7H_7)_2$ and $Mn_2(CO)_6(C{\equiv}N^tBu)_2(\mu_2\text{-}SC_7H_7)_2$

Max Herberhold, Wolfgang Milius und Jinnan Liu

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Herberhold. Fax: +49 (0)921 55 2157;
E-mail: Max.Herberhold@uni-bayreuth.de

Z. Naturforsch. **59b,** 673 – 680 (2004); eingegangen am 2. Februar 2004

Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz zum 60. Geburtstag gewidmet

The reactions of either $Mn_2(CO)_{10}$ (under irradiation) or $Mn(CO)_5X$ (X = Cl, Br) with di(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl) sulfide, $S(C_7H_7)_2$ (**1**), led to the organothiolato-bridged dimer $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**) in addition to ditropyl, $(C_7H_7)_2$. Subsequent substitution of two carbonyl ligands in **2** for *tert*-butyl isocyanide gave $[Mn(CO)_3(C{\equiv}N^tBu)(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**3**). The molecular structures of the centrosymmetric dimers **2** and **3** have been determined by X-Ray crystallography. Both **2** and **3** contain a planar Mn_2S_2 core with the 1-cyclohepta-2,4,6-trienyl substituents in *anti*-position. The structural parameters of dinuclear carbonylmanganese complexes containing organothiolato or thioether bridges are discussed.

Key words: Di(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl) Sulfide, Thiolato Complexes, Manganese Complexes

Einleitung

Bei der photo-induzierten Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, $P(C_7H_7)_3$ ([P], wenn an ein Metall koordiniert) werden nacheinander zwei axiale CO-Liganden substituiert unter Bildung von *ax*-$\{[P](CO)_4Mn\text{-}Mn(CO)_5\}$ und *ax,ax*-$\{[P](CO)_4Mn\text{-}Mn(CO)_4[P]\}$ [1a]. Auch in den einkernigen Pentacarbonylmangan-Halogeniden $Mn(CO)_5X$ (X = Cl, Br, I) lassen sich stufenweise zwei CO-Liganden durch $P(C_7H_7)_3$ ersetzen, wobei über *cis*-$\{Mn(X)(CO)_4[P]\}$ hinweg Komplexe des Typs *mer,trans*-$\{Mn(X)(CO)_3[P]_2\}$ entstehen [1b]. Die Phosphan-Liganden [P] sind unversehrt über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom koordiniert und wirken zunächst als normale Phosphan-Zweielektronenliganden. In nachfolgenden Reaktionen kann zusätzlich einer der drei Cyclohepta-2,4,6-trienyl-Substituenten an Mangan gebunden werden, so daß [P] in einen Vierelektronen- oder Sechselektronen-Chelatliganden übergeht [1, 2].

Die entsprechenden Umsetzungen von $Mn_2(CO)_{10}$ und $Mn(CO)_5X$ (X = Cl, Br) mit Di(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)sulfan, $S(C_7H_7)_2$ (**1**) [3, 4], verlaufen dagegen unter Spaltung des Thioäthers **1** und Bildung von (1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl) thiolato-Liganden, die als Dreielektronen-Brückenliganden in den Zweikernkomplex $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**) eingebaut werden.

Ergebnisse und Diskussion

*Reaktionen von $S(C_7H_7)_2$ (**1**) mit Carbonylmangan-Komplexen*

Bei der photo-induzierten Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit Di(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)sulfan, $S(C_7H_7)_2$ (**1**), in THF-Lösung wurde als Hauptprodukt (*ca.* 60 %) das thiolato-verbrückte Dimere, $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**), erhalten. Daneben entstand Ditropyl, $(C_7H_7)_2$, das sich nach der Kristallisation von **2** in den ^{1}H-NMR-Spektren der Mutterlauge identifizieren ließ.

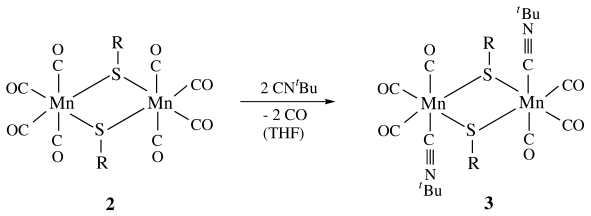
$$\underset{}{Mn_2(CO)_{10}} + \underset{\mathbf{1}}{2\,S(C_7H_7)_2} \xrightarrow[\substack{-2\,CO\\(THF)}]{h\nu} \underset{\mathbf{2}}{[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)_2} + (C_7H_7)_2$$

0932–0776 / 04 / 0600–0673 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Hinweise auf die Bildung eines Monomeren, $Mn(CO)_5SR$, oder eines Tetrameren, $[Mn(CO)_3(\mu_3\text{-}SR)]_4$ (R = C_7H_7), konnten im ν(CO)-Bereich des IR-Spektrums nicht beobachtet werden. Der Versuch, das Dimere **2** in siedendem THF in das entsprechende Tetramere umzuwandeln [vgl. 5, 6], führte zu Zersetzung von **2**.

Die bevorzugte Bildung thiolato-verbrückter Zweikernkomplexe, $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SR)]_2$, ist wiederholt beobachtet worden. So reagieren $[(\eta^5\text{-Thiophen})\text{-}Mn(CO)_3]^+$ Kationen (Thiophen = C_4H_4S, 2,5-$Me_2C_4H_2S$) mit Thiolat-Nucleophilen (RS^-) zu den Dimeren $[Mn(CO)_4(\mu\text{-}SR)]_2$ (R = Methyl oder *p*-Tolyl) [7]. Bei der Hydrierung (10 atm H_2) von (1-Phenyl-3-methylthiophen)$Mn(CO)_3$ und (1-Phenyl-3,4-dimethylthiophen)$Mn(CO)_3$ entstehen $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SPh)]_2$ und $[Mn(CO)_4(\mu_3\text{-}SPh)]_4$ als Hauptprodukte [6].

Das thiolato-verbrückte Dimere $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**) wurde auch bei der Reaktion (1:1) der Pentacarbonylmangan-halogenide, $Mn(CO)_5X$ (X = Cl, Br), mit $S(C_7H_7)_2$ (**1**) gebildet. Bei der Umsetzung von **2** mit *tert*-Butylisonitril bei Raumtemperatur ließen sich leicht 2 CO-Liganden substituieren; das aus einer CH_2Cl_2-Lösung bevorzugt auskristallisierende Isomere (**3**) enthielt die beiden Isonitril-Zweielektronenliganden (ebenso wie die beiden Cyclohepta-2,4,6-trienyl-Substituenten der Thiolato-Brücken) relativ zur zentralen Mn_2S_2-Ebene jeweils in *anti*-Positionen:



R = 1-cyclohepta-2,4,6-trienyl (C_7H_7)

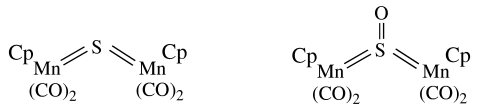
Das Muster der ν(CO)-Absorptionen in den IR-Lösungsspektren entspricht im Falle von **2** einer *cis*-Tetracarbonylmetall- und im Falle von **3** einer *fac*-Tricarbonylmetall-Gruppierung (Tab. 1). Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**) sind denen des Sulfans $S(C_7H_7)_2$ (**1**) ähnlich; es treten jeweils die 4 typischen Signale des (nichtstarren) Cyclohepta-2,4,6-trienyl-Restes im Intensitätsverhältnis 1:2:2:2 auf. Das Produkt der Umsetzung von **2** mit *tert*-Butylisonitril enthielt neben dem strukturanalytisch charakterisierten Komplex **3** ein weiteres Isonitril-haltiges Nebenprodukt (Tab. 1).

Tab. 1. Spektroskopische Charakterisierung von **1** – **3**.

	$S(C_7H_7)_2$ **1**	$[Mn(CO)_4\text{-}(SC_7H_7)]_2$, **2**	$[Mn(CO)_3(L)(SC_7H_7)]_2$ L = $Me_3C\text{-}N{\equiv}C$ (**3**)[a]
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)			
$\delta(H^1)$	3.61t	3.92t	3.03t
$\delta(H^2, H^7)$	5.48m	5.59t	5.24m
$\delta(H^3, H^6)$	6.22dt	6.24m	6.16m
$\delta(H^4, H^5)$	6.58t	6.65s	6.68m
δ(Me)			1.58s
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)			
$\delta(C^1)$	41.6	46.2	45.6
$\delta(C^2, C^7)$	124.7	125.0	124.1
$\delta(C^3, C^6)$	126.4	128.3	128.2
$\delta(C^4, C^5)$	131.2	131.7	131.0
δ(Me)			30.6
δ(*C*Me$_3$)			58.2
δ(CO)		212.3, 214.5	216.4, 219.5
IR (CO) [cm^{-1}] (Pentan)		2069(w), 2012(s), 1999(s), 1965(s)	2013(s), 1952(s), 1930(s) 2160 (w) (NC)

[a] vgl. *tert*-Butylisonitril: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ(Me) 1.45; ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ(Me) 30.8, δ(CN) 153.4; IR (Film): ν(C≡N) 2136 cm^{-1}. Nebenprodukt: ^{1}H-NMR: $\delta(H^1)$ 2.95t, $\delta(H^2, H^7)$ 5.28m, $\delta(H^3, H^6)$ 6.19m, $\delta(H^4, H^5)$ 6.68t, δ(Me) 1.53s; ^{13}C-NMR: $\delta(C^1)$ 46.1, δ(Me) 30.8.

Die Labilität der S-C Bindungen von $S(C_7H_7)_2$ (**1**) in Gegenwart von Carbonylmangan-Komplexen wurde auch beim Versuch beobachtet, den potenziellen Zweielektronenliganden **1** bei Raumtemperatur in THF-Lösung mit dem photolytisch erzeugten Halbsandwich-Komplexfragment $[CpMn(CO)_2](thf)$ zu kombinieren. Bei der Aufarbeitung wurden nur die Zweikernkomplexe $[CpMn(CO)_2]_2(\mu_2\text{-}S)$ (**4**) und $[CpMn(CO)_2]_2(\mu_2\text{-}SO)$ (**5**) in geringer Ausbeute isoliert, deren Molekülstrukturen früher von I.-P. Lorenz und Mitarbeitern beschrieben worden waren [8, 9]; beide Komplexe enthalten eine gewinkelte, offene Schwefelbrücke mit 2 formalen Mn=S Doppelbindungen, aber ohne direkte Mn···Mn Wechselwir-



4 [8]

Mn-S 215.3(2) und 214.8(2) pm
Mn-S-Mn 131.67(9)°
Mn···Mn 392.3(8) pm

5 [9]

Mn-S 212.6(2) und 212.1(2) pm
Mn-S-Mn 130.78(7)°
Mn···Mn 386.2(1) pm

(Cp = cyclopentadienyl, $\eta^5\text{-}C_5H_5$)

kung, und sind somit mit SO_2 bzw. SO_3 isolobal [8, 9].

Andererseits sind Carbonylmetall-Komplexe der Metalle Cr, Mo und W bekannt, die den unversehrten Liganden $S(C_7H_7)_2$ (**1**) enthalten [10].

*Molekülstrukturen von $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**) und $[Mn(CO)_3(C{\equiv}N^tBu)(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**3**)*

Die Nummerierung der Atome in den Komplexen **2** und **3** ist in den Abb. 1 und 2 angegeben. Die Abstände und Winkel ergeben sich aus der vergleichenden Zusammenstellung in den Tabellen 2 und 3. Beide Komplexe enthalten ein kristallographisches Inversionszentrum im planaren Rhombus MnSMn(A)S(0A); ihre Geometrie entspricht der der analogen phenylthiolato-verbrückten Verbindungen $[Mn(CO)_4(SR)]_2$ (R = Phenyl [6, 11] und *p*-Tolyl [7]). Auch der Selenolato-Mangankomplex $[Mn(CO)_4(SeCF_3)]_2$ [12] und die Thiolato-Rheniumkomplexe $[Re(CO)_4(SR)]_2$ (R = C_6H_4-OMe(*p*) [13], $CS_2Re(CO)_4$ [14]) besitzen einen planaren M_2E_2-Ring als zentralen Baustein mit *anti*-ständigen Organochalcogenido-Brücken.

Daß in **2** und **3** *keine* direkten Bindungen zwischen den Manganatomen bestehen, läßt sich aus dem relativ großen Abstand, Mn···Mn(A) (361.0 pm in **2**, 363.4 pm in **3**) und dem spitzen Winkel am Manganatom, S-Mn-S(0A) (81.79(2)° in **2**, 82.12(4)° in **3**) ableiten. Ganz ähnliche Parameter wurden für den thiophenolato-verbrückten Komplex, $[Mn(CO)_4(\mu\text{-}SC_6H_5)]_2$ (Mn···Mn 362.06(7) pm und S-Mn-S 81.77(3)° bzw. 81.71(3)° [11]) angegeben.

Es ist bekannt, daß der Mn-Mn Bindungsabstand in verbrückten Komplexen in einem weiten Bereich zwischen 250 und 330 pm variieren kann [vgl. 15]. In

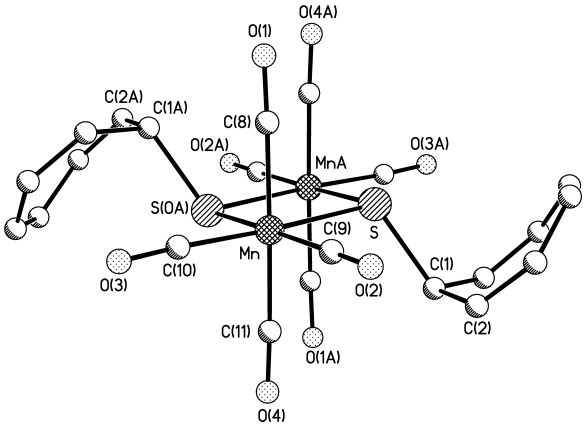


Abb. 1. Molekülstruktur von $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**).

Tab. 2. Abstände [pm] in den Molekülen **2** und **3**.

	$[Mn(CO)_4\text{-}(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$, **2**	$[Mn(CO)_3(CN^tBu)\text{-}(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$, **3**
Mn-S	238.94(7)	241.44(13)
Mn-S(0A)	238.66(8)	240.49(11)
Mn(A)-S	238.66(8)	240.49(11)
Mn(A)-S(0A)	238.94(7)	241.44(13)
Mn···Mn(A)	361.0	363.4
S···S(0A)	312.7	316.6
S-C(1)	187.2(2)	183.6(4)
Mn-C(8)	186.2(2)	182.5(4)
Mn-C(9)	183.4(3)	179.8(5)
Mn-C(10)	182.0(2)	180.0(4)
Mn-C(11)	185.0(2)	195.8(4)
O(1)-C(8)	113.8(3)	114.9(4)
O(2)-C(9)	114.0(3)	116.8(5)
O(3)-C(10)	114.6(3)	115.7(4)
O(4)-C(11)	114.1(3)	
N-C(11)		115.2(4)
N-C(12)		146.5(4)
C(1)-C(2)	148.2(4)	149.5(5)
C(1)-C(7)	149.5(3)	149.7(5)
C(2)-C(3)	132.8(4)	134.4(5)
C(3)-C(4)	143.6(4)	142.8(6)
C(4)-C(5)	134.3(4)	133.9(6)
C(5)-C(6)	142.2(4)	143.4(5)
C(6)-C(7)	134.0(4)	133.1(5)
C(12)-C(13)		151.5(6)
C(12)-C(14)		151.3(5)
C(12)-C(15)		151.8(6)

Tab. 4 ist eine Reihe von typischen Mangankomplexen mit Organothiolato- oder Thioäther-Brückenliganden zusammengestellt. Die längsten Mn···Mn Abstände (> 360 pm) treten bei den (hier untersuchten) Zweikernkomplexen des Typs $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SR)]_2$ (R = C_7H_7 (**2**), C_6H_5 [11]) auf. Als Standard-Bindungslänge einer Mn-Mn Einfachbindung gilt der Mn-Mn Abstand in $Mn_2(CO)_{10}$, der zu 290.38(6) pm bestimmt wurde [16]. Tatsächlich liegt der Mn-Mn Bindungsabstand bei einigen kationischen Komplexen $\{[CpMn(CO)_2]_2(\mu\text{-}SR)\}^+$ (R = Et [21], ^{t}Bu [22]), und bei Thioäther-Verbindungen, $[Mn(CO)_4]_2(\mu\text{-}SR_2)$ (SR_2 = $S(CH_2)_4$ [26], $S(CH_2)_2CMe_2$ [27]) im Bereich von 280 – 300 pm. Die bisher kürzeste Mn-Mn Einfachbindung (258.1(1) pm) scheint bei $[Mn(CO)_2(PMe_3)]_2(\mu\text{-}SMe)_2(\mu\text{-}CO)$ [20] vorzuliegen. Bei den zweikernigen Kationen mit Phenylthiolato-Brücke [22 – 24] wird – ähnlich wie bei **4** und **5** – die offene Form mit Mn···Mn Abständen im Bereich von 380 – 420 pm und weit geöffneten Mn-S-Mn Winkeln in der Größenordnung von 120 – 150° bevorzugt. Bei den Zweikernkomplexen mit geschlossener Struktur liegen die Winkel

Tab. 3. Winkel [°] in den Molekülen **2** und **3**.

	$[Mn(CO)_4$-$(\mu_2$-$SC_7H_7)]_2$, **2**	$[Mn(CO)_3(CN^tBu)$-$(\mu_2$-$SC_7H_7)]_2$, **3**
Mn-S-Mn(A)	98.21(2)	97.88(4)
S-Mn-S(0A)	81.79(2)	82.12(4)
C(8)-Mn-C(9)	92.17(11)	90.87(17)
C(8)-Mn-C(10)	91.63(9)	89.86(17)
C(8)-Mn-C(11)	174.90(11)	178.89(17)
C(8)-Mn-S	86.60(7)	87.09(13)
C(8)-Mn-S(0A)	90.85(8)	93.57(12)
C(9)-Mn-C(10)	90.16(10)	89.63(17)
C(9)-Mn-C(11)	92.63(10)	90.23(16)
C(9)-Mn-S	93.74(7)	175.23(14)
C(9)-Mn-S(0A)	174.46(7)	93.71(13)
C(10)-Mn-C(11)	90.09(9)	90.06(15)
C(10)-Mn-S	175.77(8)	94.67(12)
C(10)-Mn-S(0A)	94.40(8)	175.17(12)
C(11)-Mn-S	91.36(7)	91.82(11)
C(11)-Mn-S(0A)	84.23(8)	86.45(11)
Mn-S-C(1)	109.36(7)	110.23(12)
Mn(A)-S-C(1)	110.86(8)	108.92(12)
C(11)-N-C(12)		176.1(4)
S-C(1)-C(2)	109.28(15)	112.1(3)
S-C(1)-C(7)	110.71(15)	113.1(2)
C(2)-C(1)-C(7)	111.93(19)	106.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)	125.3(2)	119.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)	128.0(3)	124.5(4)
C(3)-C(4)-C(5)	126.0(3)	126.1(4)
C(4)-C(5)-C(6)	126.4(3)	125.0(4)
C(5)-C(6)-C(7)	127.7(2)	125.2(4)
C(6)-C(7)-C(1)	125.2(2)	120.0(3)
Mn-C(8)-O(1)	178.6(2)	176.9(4)
Mn-C(9)-O(2)	177.0(2)	176.1(4)
Mn-C(10)-O(3)	176.1(2)	177.3(3)
Mn-C(11)-O(4)	177.9(2)	
Mn-C(11)-N		176.0(3)
N-C(12)-C(13)		107.0(3)
N-C(12)-C(14)		106.5(3)
N-C(12)-C(15)		108.1(3)
C(13)-C(12)-C(14)		111.3(4)
C(13)-C(12)-C(15)		112.1(4)
C(14)-C(12)-C(15)		111.5(3)
Diederwinkel (°)[a]		
C(1,2,7)/C(2,3,6,7) (α)	42.7	57.3
C(2,3,6,7)/C(3,4,5,6) (β)	20.5	27.2
S-C(1)/SMnS(0A)Mn(A)	148.3	149.3

[a] Die Diederwinkel α und β beschreiben die Krümmung des 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl-Substituenten (Abb. 3).

am Schwefelatom unterhalb 100°; die größten Mn-S-Mn Winkel (97 – 99°) werden bei den (hier untersuchten) Verbindungen $[Mn(CO)_4(\mu\text{-SR})]_2$ (R = C_7H_7 (**2**), C_6H_5 [11], C_6H_4Me(*p*) [7]) beobachtet (Tab. 4).

Für die Mn-S Bindungsabstände kann ein Bereich von 210 – 250 pm erwartet werden (Tab. 4). Die Mn-S Abstände im zentralen Rhombus von **2** und **3** sind nahezu, aber nicht exakt gleich, wie es auch bei

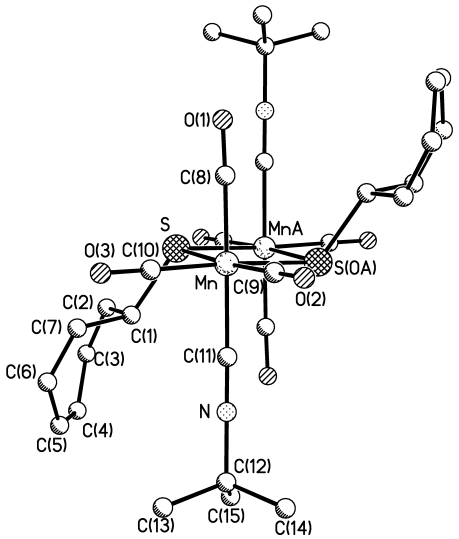


Abb. 2. Molekülstruktur von $[Mn(CO)_3(C{\equiv}N^tBu)(\mu_2\text{-S-}C_7H_7)]_2$ (**3**).

allen anderen zweifach organothiolato-verbrückten Neutralkomplexen [6, 7, 11, 17] beobachtet wird. Die (hier untersuchten) Carbonylmangan-Komplexe mit zentralem, planarem Mn_2S_2-Vierring haben konstant Mn-S Bindungsabstände um 239 – 241 pm; nur bei carbonylfreien Komplexen wie den Anionen $\{[Mn(SPh)_2(\mu\text{-SPh})]_2\}^{2-}$ (Mn-S 248 – 250 pm [30]) oder den Verbindungen des Typs $[Mn(SAr)_2]_2$ mit dem sperrigen 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl-thiolato-Brückenliganden (Mn-S 244 – 255 pm [31]) treten längere Mn-S Brückenbindungen auf. Dementsprechend sind bei diesen carbonylfreien Komplexen auch die Winkel an den Manganatomen deutlich vergrößert (S-Mn-S 94.6(1)° [30] bzw. 86.7(1)° [31]), während bei den Carbonylmangan-Komplexen $[Mn(CO)_4]_2(\mu\text{-SR}_2)$ die Winkel S-Mn-S konstant bei 81 – 83° liegen (Tab. 4).

Sowohl in **2** als auch in **3** liegen die Manganatome im Zentrum eines etwas verzerrten Oktaeders. Die Abstände vom Mangan zu den CO-Liganden in der Äquatorialebene (Mn-C(9) und Mn-C(10)), die sich *cis*- und *trans*-ständig zu den Schwefelatomen anordnen, sind etwas verkürzt; dies weist – wie bei den analogen Phenylthiolat-verbrückten Verbindungen $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-SR})]_2$ (R = Phenyl [11], *p*-Tolyl [7]) – auf eine verstärkte Rückbindung zu den zum Schwefelatom *trans*-ständigen CO-Liganden hin. In **3** nehmen die beiden *tert*-Butylisonitril-Liganden *anti*-ständige Axialpositionen ein. Auch die beiden Organothiolato-Brücken (μ_2-SC_7H_7) stehen *anti* zueinander.

Tab. 4. Vergleich der charakteristischen Bindungsparameter in Carbonylmangan-Komplexen mit Organothiolato- und Thioäther-Brückenliganden.

Komplex	d(Mn-S) [pm] (Brücke)	d(Mn···Mn) [pm]	S-Mn-S [°]	Mn-S-Mn [°]	Lit.
$[Mn(CO)_4(\mu\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**)	238.94(7) 238.66(8)	361.0	81.79(2)	98.21(2)	[a]
$[Mn(CO)_3(CN^tBu)(\mu\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**3**)	241.44(13) 240.49(11)	363.4	82.12(4)	97.88(4)	[a]
$[Mn(CO)_4(\mu\text{-}SPh)]_2$	240.1(2) 238.9(2)				[6]
	av. 240.0(1)	362.06(7) 81.71(3)	81.77(3) 97.29(3)	98.59(3)	[11]
$[Mn(CO)_4(\mu\text{-}SC_6H_4Me(p))]_2$	*av.* 239.7(1)		82.4(1) 82.3(1)	98.1(1) 97.0(1)	[7]
$[Mn(CO)_4(\mu\text{-}SR)_2]_2Ni$ (R = 2-thienyl, C_4H_3S)	239.1(1) 238.2(1)	[336.4] (Mn-Ni)	77.28(3)		[17]
$\{[Mn(CO)_3]_2(\mu\text{-}SPh)_3\}^-$ (NBu_4^+)				83.1	[18]
	239.1(1)-240.3(1)	318.5(2)	*av.* 80.7(1)	83.1(1) 83.1(1)	
$MnFe(CO)_6(\mu\text{-}SPh)_3$	239.3(2) 237.5(2) 237.0(2)	[312.9(1)] (Mn-Fe)	*av.* 79.7(7)		[19]
$[Mn(CO)_2(PMe_3)]_2(\mu\text{-}SMe)_2(\mu\text{-}CO)$	*av.* 233.0(1)	258.1(1)	74.81(3) 74.72(3)	67.39 67.19	[20]
$\{[CpMn(CO)_2]_2(\mu\text{-}SEt)\}^+$ (ClO_4^-)	227.0(2) 224.2(2)	293.0(1)		81.0(1)	[21]
$\{[CpMn(CO)_2]_2(\mu\text{-}S^tBu)\}^+$ (PF_6^-)	226.7(1) 226.1(1)	296.2(1)		81.7(1)	[22]
$\{[CpMn(CO)_2]_2(\mu\text{-}SPh)\}^+$ (PF_6^-)	218.9(2)	[b]		143.6(1)	[23]
$\{[CpMn(CO)_2]_2(\mu\text{-}SC_6H_4NO_2(p))\}^+$ (PF_6^-)	217.8(3)	(403.2 / 404.6)[b]		135.0(1) / 136.6(1)	[22]
$[(\eta^6\text{-}C_6H_3Me_3)Mn(CO)_2]_2(\mu\text{-}SPh)\}^+$ (PF_6^-)	235.7(2) 234.7(2)	(414.9)[b]		123.8(1)	[24]
$[CpMn_2(CO)_5](\mu\text{-}S^tBu)(\mu\text{-}CO)$	226.2(2) 225.0(2)	278.2(2)		76.1(1)	[25]
$[Mn(CO)_4]_2(\mu\text{-}S(CH_2)_4)$	223.3(3) 222.4(3)	281.5(3)		78.3(1)	[26]
$[Mn(CO)_4]_2(\mu\text{-}S(CH_2)_2CMe_2)$	221.1(1) 220.7(1)	282.43(9)		79.48(4)	[27]
$[CpMn(CO)_2]_2(\mu\text{-}S(CH_2)_3)$	225.7(1)	[b]		126.4	[28]
$[CpMn(CO)_2]_2(\mu\text{-}SMe_2)$				125.1	[29]
$\{[Mn(SPh)_2(\mu\text{-}SPh)]_2\}^{2-}$ $(PPh_4^+)_2$	249.6(1) 248.9(1) [*av.* 239.6(1)-term.]	338.1(1)	94.6(1)	85.4(1)	[30]
$[Mn(SAr)_2]_2$ (Ar = 2,4,6-$C_6H_2{}^tBu_3$)	244.6(3) 244.0(3) [231.7(3)-term.]	355.4	86.7(1)	93.3(1)	[31]
$Mn_2(CO)_{10}$		290.38(6)			[16]
$CpMn(CO)_2SPh$[c]	217.7(2)				[22]
$CpMn(CO)_2SC_6F_5$[c]	220.5(3)				[22]
$Cp^*Mn(CO)_2S^tBu$[c]	218.7(5)				[32]
$(\eta^6\text{-}C_6H_6)Mn(CO)_2SPh$	235.0(3)				[24]

[a] Diese Arbeit; [b] offene Form; [c] Radikal.

Die Bindung S-C(1) vom Schwefelatom zum 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl-Substituenten ragt in **2** um 148.3°, in **3** um 149.3° aus der zentralen Mn_2S_2-Ebene heraus. Die Cyclohepta-2,4,6-trienyl-Ringe liegen immer in der Wannenkonformation vor; im unsubstituierten Komplex, $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**), sind sie über eine axiale Position des Siebenrings, im Isonitril-Derivat $[Mn(CO)_3(C{\equiv}N^tBu)(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**3**) über eine äquatoriale Position an das Schwefelatom gebunden. Daher sind die Cyclohepta-2,4,6-trienyl-

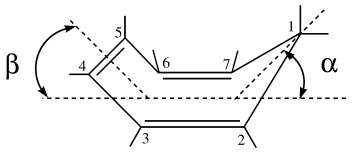


Abb. 3. Konformation des 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl-Substituenten.

Siebenringe in **3** stärker zusammengekrümmt als in **2**; als Maß für die Krümmung lassen sich die Diederwinkel α und β verwenden, die in Abb. 3 definiert sind. In der Sulfan-Stammverbindung, $S(C_7H_7)_2$ (**1**), sind beide Siebenringe über eine Axialposition an das Schwefelatom angekoppelt [4].

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden routinemäßig unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Die Lösungsmittel (THF, Pentan, Dichlormethan) waren wasserfrei und mit Argon gesättigt. Das Sulfan $S(C_7H_7)_2$ (**1**) wurde aus Tropyliumbromid und H_2S-Gas nach Literaturvorschrift [4] dargestellt.

Zur Bestrahlung der Reaktionslösungen wurde der Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 718 (Heraeus, Original Hanau, 700 W) eingesetzt. Das zur Säulenchromatographie verwendete Silicagel (Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.06-2 mm) wurde bei 400 °C ausgeheizt und dann unter Argon aufbewahrt.

Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer 983G, die NMR-Lösungsspektren (^{1}H und ^{13}C) in $CDCl_3$-Lösung an einem Bruker ARX 250 bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die Röntgenstrukturanalysen wurde im Fall von **2** das Diffraktometer Siemens P4, im Fall von **3** das Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE verwendet (Mo-K$_\alpha$-Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, Graphit-Monochromator).

Darstellung der Komplexe

1. Bis[(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)thiolato]-octacarbonyldimangan, $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**)

a) Eine gelbe Lösung von 195 mg (0.5 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ und 214 mg (1 mmol) $S(C_7H_7)_2$ (**1**) in 100 ml THF wurde 30 min bestrahlt. Dann wurde das Solvens im Vakuum abgezogen und der braune Rückstand mehrmals mit jeweils 20 ml Pentan behandelt. Die vereinigten Pentan-Lösungen wurden über Filterflocken filtriert und auf *ca.* 10 ml eingeengt. Im Kühlschrank (−28 °C) entstanden über Nacht gelbe Kristalle (**2**), Schmp. ab 88 °C unter beginnender Zersetzung. Ausbeute 174 mg (60.0 %). FD-MS: $m/e = 580$ (M^+).

b) Eine Dichlormethan-Lösung (30 ml) von 1 mmol $Mn(CO)_5X$ (X = Cl oder Br) und 1 mmol (214 mg) $S(C_7H_7)_2$ (**1**) wurde über Nacht bei R. T. gerührt. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde auf *ca.* 5 ml eingeengt und auf eine mit Kieselgel (in Pentan) gefüllte Chromatographiersäule gegeben. Bei der Elution mit THF/Pentan (1:10) wurde eine gelbe Lösung ausgewaschen, aus der gelbe Kristalle von **2** erhalten wurden. Ausbeute 146 mg (50.3 %).

Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturbestimmung der (1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl)thiolato-Mangankomplexe **2** und **3**.

	$[Mn(CO)_4\text{-}(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**)	$[Mn(CO)_3(CN^tBu)\text{-}(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**3**)
Formel	$C_{22}H_{14}Mn_2O_8S_2$	$C_{30}H_{32}Mn_2N_2O_6S_2 \cdot 2\,CH_2Cl_2$
Molekülmasse	580.33	690.43 (+169.86)
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten:		
a [pm]	903.89(18)	985.2(2)
b [pm]	1187.3(2)	1153.5(2)
c [pm]	1162.27(19)	1792.5(4)
β [°]	111.309(12)	98.67(3)
Volumen [10^6 pm^3] der Elementarzelle	1162.1(4)	2013.9(7)
Z	2	2
Dichte (ber.) [Mg/m^3]	1.659	1.419
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.312	1.037
$F(000)$	584	880
Kristalldimension [mm^3]	$0.18 \times 0.16 \times 0.11$	$0.17 \times 0.16 \times 0.06$
θ-Bereich [°] der Datensammlung	2.47 bis 25.00	2.09 bis 26.03
Bereich der h, k, l-Indices	$-1 < h < 8$, $-14 < k < 1$, $-13 < l < 13$	$-12 < h < 12$, $-14 < k < 13$, $-21 < l < 22$
Gemessene Reflexe	2445	13705
Unabhängige Reflexe	1803 [$R(\text{int}) = 0.0120$]	3901 [$R(\text{int}) = 0.0827$]
Vollständigkeit [%] bis = 25.00°	88.1	98.0
Absorptionskorrektur	empirisch	numerisch
Max./min. Transmission	0.4300/0.3343	
Verfeinerung	full-matrix least-squares on F^2	full-matrix least-squares on F^2
Anzahl der Parameter	154	217
Qualität der Anpassung gegen F^2 (GOF)	1.034	0.700
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0261$; $wR2 = 0.0684$	$R1 = 0.0409$; $wR2 = 0.0862$
R-Wert (alle Daten)	$R1 = 0.0312$; $wR2 = 0.0718$	$R1 = 0.0989$; $wR2 = 0.0988$
Max./min. Restelektronendichte 10^{-6}·e·pm^{-3}	0.339 / −0.390	0.513 / −0.313

2. Bis[(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)thiolato]-di(*tert*-butylisonitril)-hexacarbonyldimangan, $[Mn(CO)_3(C \equiv N^tBu)\text{-}(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**3**)

In eine Lösung von 290 mg (0.5 mmol) $[Mn(CO)_4(\mu_2\text{-}SC_7H_7)]_2$ (**2**) in 20 ml THF wurden 115 μl (1 mmol) *tert*-Butylisonitril eingespritzt. Die Reaktionslösung wurde über

Nacht bei 35 °C gerührt, wobei die Farbe von orange-gelb nach hellgelb wechselte, und dann im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die (filtrierte) Lösung auf *ca.* 5 ml eingeengt und bei −28 °C aufbewahrt. Gelbe Kristalle (**3**), Schmp. (unter Zers.) 80 °C, Ausbeute 278 mg (80.6 %).

3. Umsetzung von $S(C_7H_7)_2$ (**1**) mit $CpMn(CO)_3$

Eine hellgelbe Lösung von 204 mg (1 mmol) $CpMn(CO)_3$ in 100 ml THF wurde 2 h bestrahlt. Die dann weinrote Lösung wurde mit 214 mg (1 mmol) $S(C_7H_7)_2$ (**1**) versetzt und 1 h bei R.T. gerührt. Unter Zersetzung des Sulfans entstand ein dunkelbraunes Reaktionsgemisch, das eingeengt und einer Säulenchromatographie über Kieselgel unterworfen wurde. Bei der Elution mit THF/Pentan (1:10) entwickelten sich eine grüne und nachfolgend eine violette Bande, die die zweikernigen Komplexe $[CpMn(CO)_2]_2(\mu$-S) (35 mg, 18.2 %) und $[CpMn(CO)_2]_2(\mu$-SO) (18 mg, 9.0 %) enthielten. Die Molekülstruktur der beiden Komplexe wurde bereits früher röntgenographisch bestimmt [8, 9].

Röntgenstrukturanalysen von **2** *und* **3**

Die Daten zur Kristallstruktur und zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten (einschließlich der Atomkoordinaten, der Bindungslängen und -winkel, der Torsionswinkel und der anisotropen Temperaturfaktoren) können dem Hinterlegungsmaterial entnommen werden, das unter den Nummern CCDC-234 053 (**2**) bzw. CCDC-234 054 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre angefordert werden kann. (Anfragen an CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax (internet.): +44 (0)1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].)

Dank

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert, wofür die Autoren sehr dankbar sind.

[1] M. Herberhold, W. Milius, A. Pfeifer, a) Z. Naturforsch. **58b**, 1 (2003); b) Z. Naturforsch. **58b**, 11 (2003).
[2] M. Herberhold, A. Pfeifer, W. Milius, J. Organomet. Chem. **684**, 300 (2003).
[3] W. von E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **79**, 352 (1957); vgl. M. Kuhrau, R. Stadler, Makromol. Chem. **193**, 2861 (1992).
[4] M. Herberhold, J. Liu, W. Milius, Z. Anorg. Allg. Chem. (2004), im Druck.
[5] P. M. Treichel, M. H. Tegen, Inorganic Syntheses **25**, 115 (1989).
[6] D. S. Choi, S. H. Hong, S. S. Lee, Y. K. Chung, J. Organomet. Chem. **579**, 385 (1999).
[7] J. Chen, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, Organometallics **15**, 325 (1996).
[8] G. Beuter, S. Drobnik, I.-P. Lorenz, A. Lubik, Chem. Ber. **125**, 2363 (1992).
[9] a) I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, Angew. Chem. **97**, 234 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. **24**, 228 (1985); b) I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, M. Conrad, J. Organomet. Chem. **316**, 121 (1986).
[10] M. Herberhold, J. Liu, W. Milius, in Vorbereitung (2004).
[11] S. Onaka, Y. Katukawa, J. Coord. Chem. **39**, 135 (1996).
[12] C. J. Marsden, G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **40**, 175 (1972).
[13] U. Flörke, H. Egold, D. Schwarze, Acta Crystallogr. **C56**, 184 (2000); cf. H. Egold, U. Flörke, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 2295 (1995).
[14] G. Thiele, G. Liehr, E. Lindner, J. Organomet. Chem. **70**, 427 (1974).
[15] vgl. I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, Z. Naturforsch. **34b**, 1345 (1979).
[16] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, Inorg. Chem. **20**, 1609 (1981); cf. L. F. Dahl, R. E. Rundle, Acta Crystallogr. **16**, 419 (1963).
[17] W.-F. Liaw, C.-M. Lee, L. Horng, G.-H. Lee, S.-M. Peng, Organometallics **18**, 782 (1999).
[18] D. Fenske, J. Meyer, K. Merzweiler, Z. Naturforsch. **42b**, 1207 (1987).
[19] M. A. Walters, J. C. Dewan, Inorg. Chim. Acta **187**, 123 (1991).
[20] L. J. Lyons, M. H. Tegen, K. J. Haller, D. H. Evans, P. M. Treichel, Organometallics **7**, 357 (1988).
[21] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, M. R. Caira, R. B. English, R. J. Haines, L. R. Nasimbeni, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1077 (1977).
[22] P. Lau, H. Braunwarth, G. Huttner, D. Günauer, K. Evertz, W. Imhof, C. Emmerich, L. Zsolnai, Organometallics **10**, 3861 (1991).
[23] H. Braunwarth, G. Huttner, L. Zsolnai, Angew. Chem. **100**, 731 (1998); Angew. Chem. Int. Ed. **27**, 698 (1988).
[24] M. Schindehutte, P. H. van Rooyen, S. Lotz, Organometallics **9**, 293 (1990).

[25] A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb, I. Jibril, J. Organomet. Chem. **286**, 317 (1985).
[26] E. Guggolz, K. Layer, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, Z. Naturforsch. **40b**, 77 (1985).
[27] R. D. Adams, J. A. Belinski, L. Chen, Organometallics **11**, 4104 (1992).
[28] G. Bremer, R. Boese, M. Keddo, Th. Kruck, Z. Naturforsch. **41b**, 981 (1986).
[29] A. Belforte, F. Calderazzo, D. Vitali, P. F. Zanazzi, Gazz. Chim. Ital. **115**, 125 (1985).
[30] H.-O. Stephan, K. Griesar, W. Haase, G. Henkel, Z. Naturforsch. **49b**, 1620 (1994).
[31] P. P. Power, St. C. Shoner, Angew. Chem. **103**, 308 (1991); Angew. Chem. Int. Ed. **30**, 330 (1991).
[32] A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck, M. Gottlieb, Angew. Chem. **96**, 986 (1984); Angew. Chem. Int. Ed. **23**, 975 (1984).