Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXIII [1]

Untersuchungen zur P=S-heteroanalogen Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Nitrilen bzw. Isocyaniden

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXIII [1]

Investigations on P=S-Heteroanalogous Cyclocotrimerization of Alkynes with Nitriles and Isocyanides, Respectively

Ekkehard Lindner*, Claus-Peter Krieg, Sigurd Hoehne und Axel Rau

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **36b**, 1487–1492 (1981); eingegangen am 28. Juli 1981

Structure of $[(OC)_4MnSP(CH_3)_2]_2$, Isocyanide Complexes of Heteromanganacyclopentadienes, Mass Spectra, IR Spectra, NMR Spectra

The dimanganadiphosphadithiacyclohexadiene $[(OC)_4MnSP(CH_3)_2]_2$ (**1**) crystallizes in the

orthorhombic space group $Pbca$ with $Z = 4$. Attempts to cyclotrimerize the intermediate

$(OC)_4MnSP(CH_3)_2C(R)C(R)$ (**2**), which is obtained from **1** and the alkyne $R-C\equiv C-R$ ($R = CO_2CH_3$), with the isocyanides $L = R'NC$ ($R' = t-Bu, C_6H_{11}, C_6H_5$) yield to the

formation of substitution products $(OC)_3LMnSP(CH_3)_2C(R)C(R)$ (**3a-c**). An insertion of the isocyanide into the $Mn-C-\sigma$ -bond of **3a-c** could not be observed, even under drastic

conditions. In a similar way $(OC)_3(H_5C_6)_3PMnSP(CH_3)_2C(R)C(R)$ (**3d**) is isolated from **2** and $P(C_6H_5)_3$. The structures of the compounds **3a-d** are discussed on the basis of their IR, NMR and mass spectra.

Die Darstellung von Heterocyclen durch Cyclocotrimerisierung gelang bisher nur bei der kobaltkatalysierten Cyclocotrimerisierung von Alkinen und Nitrilen zu hochsubstituierten Pyridinen [2, 3].

Auch stöchiometrische Reaktionen von isolierten Kobaltacyclopentadienen mit verschiedenen Nitrilen sind bekannt [3, 4]. Um die Möglichkeiten des Zugangs von Heterocyclen auf diesem Wege zu er-

weitem, wurde kürzlich erstmals versucht, die Cyclocotrimerisierung auf ein System mit zwei Heteroatomen zu übertragen [5]. Als „Alkinersatz“ eignet sich vor allem die P=S-Gruppe, deren Einführung über die sechsgliedrigen, anorganischen Ringsysteme $[L_nM-S=PR_2]_2$ [1, 6, 7] gelingt, die, wie osmotrische Molmassebestimmungen zeigen [8], mit den hochreaktiven „ungesättigten“ Dreiringen

$L_nM-S=PR_2$ vermutlich in einem Gleichgewicht stehen und in Analogie zu anderen Arbeiten [9, 10] auch als Metallkomplexe mit side-on gebundenem $R_2P=S$ -Rest, entsprechend einer diheteroanalogen h^2 -Monoalkinspezies, formuliert werden können. Diese lassen sich mit Hilfe von aktivierten Acetylenen in Form von Heterometallacyclopentadienen des Typs $L_nM-S=P(R_2)-C(R')=C(R')$ abfangen [1, 11], bevor sie mit weiterem Alkin unter Einschlebung in die M-C- σ -Bindung über verschiedene Zwischenstufen zu einem Manganabicycloheptadien-Derivat abreagieren [12]. In Fortführung dieser Untersuchungen schien es von Interesse, die Reaktivität von Heteromanganacyclopentadienen auch gegenüber Nitrilen und Isocyaniden zu überprüfen.

Ergebnisse und Diskussion

Das für die Untersuchungen notwendige Heterometallacyclopentadien **2** [11] erhält man aus dem

aktivierten Acetylen $R-C\equiv C-R$ ($R = CO_2CH_3$) und dem sechsgliedrigen, anorganischen Heterocyclen **1** [6, 7], für dessen Zugang es jetzt eine wesentlich verbesserte Darstellung gibt [11], die erstmals zur Isolierung orangeroter, annähernd oktaederförmiger Einkristalle aus *n*-Hexan führte. Im 5μ -Bereich des IR-Spektrums (Lsg. *n*-Hexan) zeigen diese Kristalle acht gut aufgelöste C-O-Absorptionsbanden (2088 s, 2075 st, 2018 m, 2011 st-ss, 2007 sst, 1995 m-st, 1961 cm^{-1} st). Von einem dieser Kristalle konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

Beschreibung der Kristallstruktur von **1**

In **1** sind zwei $Mn(CO)_4$ -Reste über zwei $(H_3C)_2P=S$ -Brücken unter Bildung eines Heterocyclohexadienringes miteinander verbunden (vgl. Abb. 1). Wie der entsprechende nickelhaltige Heterocyclen $[(h^5-C_5H_5)Ni-S=P(CH_3)_2]_2$ [1] besitzt auch **1** ein kristallographisches Symmetriezentrum, verbunden mit einer idealen Sesselkonformation. Die durch die Atome S, Mn, P und P, S', P', S definierten Ebenen bilden einen Interplanarwinkel von 130° . Im Gegensatz hierzu weisen die entsprechenden sauerstoffhaltigen Ringverbindungen mit Mangan [13] bzw. Rhenium [14] stark verzerrte Strukturen auf. Offenbar wird die höhersymmetrische Form durch die Ähnlichkeit der Kovalenzradien [15] von Phosphor, Schwefel und Mangan bzw. Nickel begünstigt.

Abb. 1. ORTEP-Bild eines Moleküls $[(OC)_4Mn-S=P(CH_3)_2]_2$ (**1**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. I. Abstände und Winkel im Heterocyclus $[(OC)_4Mn-S=P(CH_3)_2]_2$ (1). Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 1. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

a) Abstände [pm]			
Mn-S	242,4(1)	P-C(5)	182,0(4)
Mn-P	232,4(1)	P-C(6)	181,4(4)
Mn-C(1)	185,6(4)	C(1)-O(1)	111,6(4)
Mn-C(2)	185,6(4)	C(2)-O(2)	113,2(4)
Mn-C(3)	184,6(4)	C(3)-O(3)	113,2(4)
Mn-C(4)	180,6(4)	C(4)-O(4)	112,3(4)
P-S'	206,6(1)		
b) Winkel [°]			
S-Mn-P	87,9(1)	C(2)-Mn-C(4)	89,4(2)
S-Mn-C(1)	85,3(1)	C(3)-Mn-C(4)	93,0(2)
S-Mn-C(2)	98,8(1)	Mn-P-S'	118,5(1)
S-Mn-C(3)	86,0(1)	Mn-P-C(5)	112,6(1)
S-Mn-C(4)	171,7(1)	Mn-P-C(6)	113,6(2)
P-Mn-C(1)	90,2(1)	S'-P-C(5)	108,7(2)
P-Mn-C(2)	88,9(1)	S'-P-C(6)	100,3(2)
P-Mn-C(3)	173,7(1)	C(5)-P-C(6)	101,0(2)
P-Mn-C(4)	93,3(1)	Mn-S-P'	117,4(1)
C(1)-Mn-C(2)	175,7(2)	Mn-C(1)-O(1)	176,3(3)
C(1)-Mn-C(3)	90,8(2)	Mn-C(2)-O(2)	173,3(3)
C(1)-Mn-C(4)	86,5(2)	Mn-C(3)-O(3)	179,9(1)
C(2)-Mn-C(3)	90,6(2)	Mn-C(4)-O(4)	177,5(4)

Die Mn-P- und Mn-S-Abstände liegen mit *ca.* 232 bzw. 242 pm (vgl. Tab. I) in der gleichen Größenordnung wie in bereits bekannten Verbindungen [11, 16, 17] mit vergleichbaren Einfachbindungen. Erheblichen π -Charakter besitzen die P=S-Bindungen, deren Atome 207 pm voneinander entfernt sind. Die Mn-C(4)-Distanz des zum Schwefel *trans*-ständigen Kohlenmonoxids ist erwartungsgemäß merklich kürzer als diejenige von Mn-C(3), *trans* zum Phosphor.

Wegen der raumbeanspruchenden metallorganischen Gruppierungen sind die Winkel am Phosphor und Schwefel im Mittel auf 118° aufgeweitet, die C-P-C-Winkel dagegen entsprechend verengt. Aus dem gleichen Grunde ist auch S'-P-C(6) um *ca.* 10° kleiner als der Tetraederwinkel. Die übrigen Bindungslängen und -winkel besitzen die für diese Struktur erwarteten Werte.

Umsetzung von 2 mit Nitrilen, Isocyaniden und Triphenylphosphan

Die bereits bekannten katalytischen Pyridin-synthesen, bei denen allgemein Acetylen und Nitril im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 durch Cyclocotrimerisierung verknüpft werden [2, 3], verlaufen über Kobaltacyclopentadiene, die auch mehrfach

gezielt dargestellt werden konnten [3, 18–21]. In ähnlicher Weise reagiert auch das Heteromanganacyclopentadien 2 mit überschüssigem Acetylen unter Einschiebung desselben in die Metall-Kohlenstoff-Bindung über verschiedene Zwischenstufen zu einem Manganabicycloheptadien [12]. Jedoch tritt selbst mit stark elektrophilen Nitrilen wie Cyanessigsäuremethyl- oder Cyanameisensäureethylester keine Reaktion zu analogen Bicyclen ein, in denen ein weiterer Kohlenstoff durch ein Heteroatom, im vorliegenden Fall Stickstoff, ersetzt wäre.

Isocyanide haben sich dagegen in der metallorganischen Chemie infolge zahlreicher vorteilhafter Eigenschaften als Ligandensysteme gut bewährt [22–24]. Seit längerer Zeit sind auch Insertionsreaktionen in M-C- σ -Bindungen bekannt [24–26]. Im Heteromanganacyclopentadien 2 liegt ein System vor, in dem prinzipiell CO-Substitution und Isocyanideinschiebung denkbar ist.

In diesem Zusammenhang erscheint es von Interesse, daß sich aus Isocyaniden und Alkinen ohne Katalysator Triiminocyclopentene bilden [27], an Nickelkatalysatoren werden jedoch Pyrrolderivate bevorzugt [28]. Aus Acetylenen und Isocyanid entstehen über Metallacyclopentadienintermediate des Molybdäns, Wolframs und Kobalts η^4 -Iminocyclopentadien-Komplexe [29, 30].

Läßt man nun verschiedene Alkyl- und Arylisocyanide des Typs $R'-N\equiv C$ ($R' = t\text{-Bu}, C_6H_{11}, C_6H_5$) auf 2 in THF bei Raumtemperatur einwirken, so tritt, auch unter verschärften Reaktionsbedingungen, ausschließlich Ligandenaustausch ein. Nach den IR-Spektren ist davon auszugehen, daß sich der Isocyanidligand end-on gebunden in *trans*-Stellung zu einer CO-Gruppe befindet. Die Substitutionsverbindungen 3a–c besitzen formale Ähnlichkeit mit einer im Rahmen des Mechanismus der Heteroalkintrimierung formulierten, nicht faßbaren Zwischenstufe [12].

Die drei am Mangan isocyanidsubstituierten Heteromanganacyclopentadiene 3a–c liegen als gelbe Öle vor, die sich der Kristallisation hartnäckig widersetzen. In unpolaren Solventien lösen sie sich nur wenig, in CCl_4 mäßig, dagegen leicht in polarerer organischen Lösungsmitteln. Thermisch sind sie relativ stabil, in Lösung und bei Luftzutritt erfolgt alsbaldige Zersetzung.

Aus Vergleichsgründen wurde 2 auch mit Triphenylphosphan umgesetzt. Dabei findet ebenfalls

Tab. II. Einige charakteristische Absorptionen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von **2** und der substituierten Heteromanganaacyclopentadiene **3a–d**.

2 [11]	3a	3b	3c	3d	Zuordnung
	2171 m	2179 m	2148 m		$\nu(\text{C}\equiv\text{N})^{\text{a}}$
2087 m					$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a}}$
2012 sst	2025 sst	2026 sst	2026 sst	2019 sst	
2008 sch	1967 st	1968 st	1976 st	1953 st	
1963 st–sst	1936 st	1936 st	1942 st	1925 st	
1748 s	1735 s	1731 s	1735 s	1730 s	$\nu(>\text{C}=\text{O})^{\text{a}}$
1720 m	1711 s–m	1710 s–m	1710 s–m	1711 s–m	
1693 m	1688 m	1686 m	1690 m	1687 m	
1527 m	1517 m	1517 m	1517 m	1504 m	$\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{b}}$
555 s	542 s	542 s	537 s	545 s	$\nu(\text{P}=\text{S})^{\text{b}}$

^a In CCl_4 ; ^b in KBr.

glatte CO-Substitution statt. Die Eigenschaften von **3d** sind mit denjenigen von **3a–c** vergleichbar.

Zwischen 2200 und 1900 cm^{-1} treten in den IR-Spektren (in CCl_4) der isocyanidsubstituierten Verbindungen **3a–c** vier Absorptionen von mittlerer bis sehr starker Intensität auf, von denen die kurzwelligste, am wenigsten intensive Bande eindeutig einer $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung entspricht [22–24] (vgl. Tab. II). Lage und Frequenzdifferenz der längerwelligen Banden deuten auf drei *cis*-ständige, terminale CO-Gruppen hin, wie sie auch in anderen gemischten Carbonyl-Isocyanid-Komplexen des Mangans gefunden wurden [31–33]. Die geringfügige langwellige Verschiebung von $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ bei **3d** ist auf das schlechtere π -Akzeptorvermögen von Triphenylphosphan im Vergleich zu den Isocyanidliganden zurückzuführen. Betrachtet man die Spektren der Isocyanid-Komplexe **3a–c** untereinander, so macht sich die größere π -Azidität des Arylisocyanids durch die kurzwellige Verschiebung der auf der niederfrequenten Seite liegenden CO-Banden bemerkbar. Die bekannte Reihe $\text{CO} > \text{Aryl-NC} > \text{Alkyl-NC} > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit abnehmenden π -Akzeptoreigenschaften [22] findet auch hier ihren Niederschlag.

Wie auch im unsubstituierten Heterocyclen **2** findet man bei **3a–d** zwischen 1740 und 1690 cm^{-1} eine schwache und zwei intensivere Absorptionen, die $>\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen der Methoxycarbonylgruppen zuzuordnen sind.

Die $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung tritt im für Metallacyclopentadiene typischen Gebiet bei 1517 cm^{-1} auf. Die relativ kurzwellige Lage von $\nu(\text{P}=\text{S})$ spricht für einen signifikanten π -Anteil der $\text{P}=\text{S}$ -Bindung.

In den ^1H -NMR-Spektren von **3a–d** erscheinen zwischen $\delta = 0,9$ und 2,0 ppm zwei Resonanzsignale,

die auf die Protonen der an den Phosphor gebundenen Methylgruppen zurückzuführen und infolge von Kopplung mit ^{31}P jeweils zu einem Dublett aufgespalten sind (vgl. Tab. III). Im Gegensatz zu **2** sind die Methylgruppen magnetisch nicht äquivalent, was besonders deutlich bei der triphenylphosphan-substituierten Verbindung **3d** zum Ausdruck kommt.

Tab. III. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^1H -NMR-Spektren von **2** und der substituierten Heteromanganaacyclopentadiene **3a–d** (int. Standard TMS; in CDCl_3).

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]	Zuordnung	Kopplungskonstanten $^2J_{\text{HP}}$ [Hz]
2 [11]	2,03 (d) 3,76 (s) 3,86 (s)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$ OCH_3 OCH_3	13,7
3a	1,48 (s) 1,97 (d) 1,99 (d) 3,74 (s) 3,86 (s)	<i>t</i> -Bu PCH_3 PCH_3 OCH_3 OCH_3	13,2 13,2
3b	0,9–2,0 (m) 1,96 (d) 1,99 (d) 3,74 (s) 3,86 (s)	C_6H_{11} PCH_3 PCH_3 OCH_3 OCH_3	13,7 13,2
3c	1,95 (d) 2,02 (d) 3,79 (s) 3,89 (s) 7,40 (m)	PCH_3 PCH_3 OCH_3 OCH_3 C_6H_5	13,2 13,7
3d	0,90 (d) 1,84 (d) 3,56 (s) 3,73 (s) 7,3–7,7 (m)	PCH_3 PCH_3 OCH_3 OCH_3 PPh_3	13,7 13,4

Das Auftreten von zwei Singulettis im Intensitätsverhältnis 1:1 für die Methoxyprotonen zwischen $\delta = 3,5$ und $3,9$ ppm deutet auf deren unterschiedliche chemische Umgebung hin.

Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a–c** zeigen eine geringe Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals von ca. 4 ppm gegenüber **2** ($\delta = 74,9$ ppm, in CCl_4).

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. THF wurde jeweils frisch über LiAlH_4 destilliert. Die säulenchromatographischen Aufarbeitungen erfolgten mit filtriertem und entgastem CCl_4 oder CHCl_3 mit Hilfe einer Mitteldruckanlage, bestehend aus Duramat-Dosierpumpe der Firma CFG, Lobar-Fertigsäule Größe B (310/25) LiChroprep Si 60 ($40\text{--}63\ \mu\text{m}$) der Firma Merck, sowie UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Firma ISCO. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und Fourier-Infrarot-Spektrometer Bruker IFS 113c. – ^1H - und $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32,39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85-proz. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrometer der Firma Beckman, Modell 1248. – Kristallstruktur von **1**: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der isocyanid-substituierten Heteromanganacyclopentadiene (**3a–c**)

100–150 mg (0,25–0,36 mmol) **2** werden in 50 bis 80 ml THF gelöst und nach Zugabe der doppelt molaren Menge Isocyanid 4–6 h bei 25°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das orangefarbene Öl in ca. 1 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung über eine kurze Kieselgelsäule (Korngröße 0,2–0,5 mm) filtriert. Nach erneutem Abziehen des Solvens wird sofort mitteldruckchromatographiert. Als Elutionsmittel dient CCl_4 : $\text{CHCl}_3 = 2:1$ oder $3:1$. Bei der zweiten gelben Fraktion handelt es sich jeweils um die gewünschte Verbindung.

1. 5-*t*-Butylisocyanid-5.5.5-tricarbonyl-3.3-dimethyl-4 λ^4 -thia-3 λ^5 -phospha-5-mangana-1.3-cyclopentadien-1.2-dicarbon säure-dimethylester (**3a**)

Einwaage 150 mg (0,36 mmol) **2** und 0,08 ml (59 mg; 0,71 mmol) *t*-BuNC. Ausbeute 43 mg (26%).

– $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CCl_4): $\delta = 70,8$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 457$ (7%, M^+), 426 (1%, M-OCH_3), 373 (43%, $\text{M-C}_4\text{H}_9\text{-HCN}$), 342 (5%, M-t-BuNC-CO), 318 (10%, M-t-BuNC-2CO), 290 (100%, M-t-BuNC-3CO), 94 (40%, $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{MnNO}_7\text{PS}$ (457,3)

Ber.	C 42,01	H 4,63	Mn 12,01	N 3,06,
Gef.	C 42,65	H 4,92	Mn 12,39	N 2,57.

2. 5.5.5-Tricarbonyl-5-cyclohexylisocyanid-3.3-dimethyl-4 λ^4 -thia-3 λ^5 -phospha-5-mangana-1.3-cyclopentadien-1.2-dicarbon säure-dimethylester (**3b**)

Einwaage 99 mg (0,25 mmol) **2** und 0,06 ml (54 mg; 0,49 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$. Ausbeute 38 mg (31%). – $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CCl_4): $\delta = 70,8$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 483$ (2%, M^+), 452 (1%, M-OCH_3), 399 (38%, $\text{M-C}_6\text{H}_{11}$), 346 (1%, $\text{M-C}_6\text{H}_{11}\text{NC-CO}$), 318 (2%, $\text{M-C}_6\text{H}_{11}\text{NC-2CO}$), 290 (44%, $\text{M-C}_6\text{H}_{11}\text{NC-3CO}$), 94 (100%, $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}^+$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{MnNO}_7\text{PS}$ (483,4)

Ber.	C 44,73	H 4,79	Mn 11,37	N 2,90,
Gef.	C 44,25	H 5,22	Mn 10,69	N 2,80.

3. 5.5.5-Tricarbonyl-3.3-dimethyl-5-phenylisocyanid-4 λ^4 -thia-3 λ^5 -phospha-5-mangana-1.3-cyclopentadien-1.2-dicarbon säure-dimethylester (**3c**)

Einwaage 110 mg (0,27 mmol) **2** und 0,06 ml (59 mg; 0,57 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$. Ausbeute 35 mg (27%). – $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CCl_4): $\delta = 71,6$ (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 477$ (M^+); (70 eV): $m/e = 346$ (1%, $\text{M-C}_6\text{H}_5\text{NC-CO}$), 318 (6%, $\text{M-C}_6\text{H}_5\text{NC-2CO}$), 290 (52%, $\text{M-C}_6\text{H}_5\text{NC-3CO}$), 94 (100%, $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}^+$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{MnNO}_7\text{PS}$ (477,3)

Ber.	C 45,29	H 3,59	Mn 11,51	N 2,93,
Gef.	C 45,64	H 3,82	Mn 11,38	N 2,62.

4. 5.5.5-Tricarbonyl-3.3-dimethyl-5-triphenylphosphan-4 λ^4 -thia-3 λ^5 -phospha-5-mangana-1.3-cyclopentadien-1.2-dicarbon säure-dimethylester (**3d**)

Zu einer Lösung von 150 mg (0,36 mmol) **2** in 60 ml THF gibt man 140 mg (0,53 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Man erwärmt auf 66°C , rührt ca. 1 h bis zum vollständigen Umsatz und läßt dann innerhalb 1 h abkühlen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog **3a–c**. Ausbeute 106 mg (46%). – $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CCl_4): $\delta = 70,4$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 7,7$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 50,5 (d, $^3J_{\text{PP}} = 7,7$ Hz; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 636$ (M^+); (70 eV): $m/e = 580$ (1%, M-2CO), 552 (22%, M-3CO), 398 (17%, $\text{M-3CO-2C}_6\text{H}_5$), 318 (9%, $\text{M-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-2CO}$), 290 (100%, $\text{M-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-3CO}$), 93 (48%, $(\text{CH}_3)_2\text{PS}^+$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{MnO}_7\text{PS}$ (636,5)

Ber.	C 54,72	H 4,28	Mn 8,63,
Gef.	C 54,71	H 4,16	Mn 8,31.

5. Kristallstruktur von 3.3.3.3.6.6.6.6-Oktacarbonyl-2.2.5.5-tetramethyl-1 λ^4 .4 λ^4 -dithia-2 λ^5 .5 λ^5 -diphospho-3.6-dimangana-1.4-cyclohexadien (I) [6, 7, 11]

Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall der ungefähren Abmessungen $0,4 \times 0,4 \times 0,4$ mm in ein Markröhrchen abgefüllt. I kristallisiert aus *n*-Hexan in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a mit den Gitterkonstanten $a = 1123,0(1)$, $b = 1556,5(3)$, $c = 1125,9(2)$ pm, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1,755$ g/cm³, $d_{\text{gef.}} = 1,75$ g/cm³. Zur Auswertung der Struktur wurden 2463 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ durch $\omega/2\theta$ -Registrierung bis zu einem θ -Wert von 30° registriert. Die Struktur wurde mit den direkten Methoden gelöst, wobei Mangan, Phosphor und Schwefel gefunden wurden. Durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen wurden alle übrigen Atome lokalisiert. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome (außer H) konvergierte der *R*-Wert in einer abschließenden Verfeinerungsrechnung zu 0,039. Die

Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome [34] und den beim Fachinformationszentrum hinterlegten Atomparametern* berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76 [35] auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Außerdem sind wir der BASF-Aktiengesellschaft und der Schering AG für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50079 des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] XXII. Mitt.: E. Lindner, F. Bouachir u. W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **210**, C 37 (1981).
- [2] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **90**, 517 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 505 (1978).
- [3] Y. Wakatsuki u. H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 280; *Synthesis* **1976**, 26; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1278.
- [4] H. Yamazaki u. Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **139**, 157 (1977).
- [5] A. Rau, Dissertation, Universität Tübingen 1981.
- [6] E. Lindner u. H. Dreher, *J. Organomet. Chem.* **105**, 85 (1976).
- [7] E. Lindner u. B. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 3889 (1977).
- [8] E. Lindner u. B. Schilling, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **192**, 115 (1980).
- [10] H. P. M. M. Ambrosius, J. H. Noordik u. G. J. A. Ariaans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 832.
- [11] E. Lindner, A. Rau u. S. Hoehne, *Angew. Chem.* **93**, 821 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 787 (1981); *Chem. Ber.* **114**, 3281 (1981).
- [12] E. Lindner, A. Rau u. S. Hoehne, *Angew. Chem.* **91**, 568 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 534 (1979); *J. Organomet. Chem.* **218**, 41 (1981); *Angew. Chem.* **93**, 822 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 788 (1981).
- [13] S. Hoehne, E. Lindner u. B. Schilling, *J. Organomet. Chem.* **139**, 315 (1977).
- [14] G. Munding, B. Schilling, M. Weishaupt, E. Lindner u. J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **437**, 169 (1977).
- [15] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968.
- [16] D. Fenske, *Chem. Ber.* **112**, 95 (1979).
- [17] H. Weber u. R. Mattes, *Chem. Ber.* **112**, 363 (1979).
- [18] K. P. C. Vollhardt u. R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4996 (1974).
- [19] A. Naiman u. K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **89**, 758 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 399 (1977).
- [20] R. C. Funk u. K. P. C. Vollhardt, *Chem. Soc. Rev.* **9**, 41 (1980).
- [21] Y. Wakatsuki, K. Aoki u. H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1123 (1979).
- [22] L. Malatesta u. F. Bonati, *Isonitrile Complexes of Metals*, John Wiley, New York 1969.
- [23] A. Vogler in *Organic Chemistry* (I. Ugi) Bd. 20, S. 217, Academic Press, New York und London 1971.
- [24] P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* **11**, 21 (1973).
- [25] K. W. Chiu, R. A. Jones u. G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7979 (1980).
- [26] R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **18**, 2928 (1979).
- [27] T. Takizawa, N. Obata, Y. Suzuki u. T. Yanagida, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3407.
- [28] M. Jautelat u. K. Ley, *Synthesis* **1970**, 593.
- [29] J. L. Davidson, M. Green, J. Z. Nyathi, F. G. A. Stone u. A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2246.
- [30] H. Yamazaki u. Y. Wakatsuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 1239 (1979).
- [31] K. K. Joshi, P. L. Pauson u. W. H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.* **1**, 51 (1963).
- [32] P. M. Treichel, G. E. Direen u. H. J. Mueh, *J. Organomet. Chem.* **44**, 339 (1972).
- [33] A. C. Sarapu u. R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **11**, 3021 (1972).
- [34] D. T. Cromer u. J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).
- [35] G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976.