Tetrahydrothiophen als Komplexligand; Darstellung und Charakterisierung von Spezies der Zusammensetzung $M_2(CO)_9(C_4H_8S)$ ($M = Mn, Re$) und $Mn_2(CO)_8(C_4H_8S)$. Röntgenstrukturanalysen von $Mn_2(CO)_9(C_4H_8S)$ und $Mn_2(CO)_8(C_4H_8S)$

Tetrahydrothiophene as a Complex Ligand; Synthesis and Characterization of Species of Composition $M_2(CO)_9(C_4H_8S)$ ($M = Mn, Re$) and $Mn_2(CO)_8(C_4H_8S)$. X-Ray Structures of $Mn_2(CO)_9(C_4H_8S)$ and $Mn_2(CO)_8(C_4H_8S)$

Ernst Guggolz, Klaus Layer, Franz Oberdorfer und Manfred Ziegler*

Anorg. Chem. Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Z. Naturforsch. **40b**, 77–84 (1985); eingegangen am 2. August/6. November 1984

Synthesis, X-Ray, Decacarbonyl Derivatives

Heating of the decacarbonyls $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re$) in tetrahydrothiophene under reflux gave the substitution products $M_2(CO)_9(C_4H_8S)$ ($M = Mn, Re$) and $Mn_2(CO)_8(C_4H_8S)$, respectively. In the former an equatorial CO group has been substituted, while in the latter the tetrahydrothiophene ligand bridges symmetrically two Mn–Mn bonded $Mn(CO)_4$ units. The manganese compounds (monoclinic, $P2_1/c$) were characterized by means of X-Ray structure analysis.

Das Ligandenverhalten von Tetrahydrothiophen (THT; **1**) ist erstmals 1961 am Beispiel des $Mo(CO)_3(THT)_3$ untersucht worden [1]. Im Rahmen von Arbeiten über das Donor-Akzeptor-Verhalten schwefelhaltiger Liganden in Metallcarbonylen wurde eine Reihe von Verbindungen mit THT als Liganden dargestellt [2]. **1** kann verbrückend als 4- bzw. endständig als 2-Elektronendonor fungieren. Die erste Möglichkeit ist bislang nur in den beiden Fällen $Fe_3(CO)_8(SC_4H_8)_2$ [3] und $(SC_4H_8)Cl_2MCl_2(SC_4H_8)MCl_2(SC_4H_8)$ ($M = Ta, Nb$) [4] gefunden worden. Bei Komplexen mit Schwefel als Donoratom nimmt die π -Akzeptorstärke in der Reihe $R_2S < OSR_2 < OS(OR)_2 < SO_2$ zu, die Stabilität aber ab. Dies bedeutet, daß die Stabilität der Dialkylsulfidkomplexe fast ausschließlich durch die Stärke der Metall-Schwefel- σ -Bindung bestimmt wird [5]. Die stabilsten Übergangsmetallcarbonyl-Verbindungen mit Schwefelliganden werden mit Dialkyl- bzw. cyclischen Methylensulfiden erhalten. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Reaktion der Dekacarbonyle mit dem Tetramethylensulfid THT.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgasatmosphäre (N_2 oder Ar) und unter Verwendung absolutierter und argongesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. M. L. Ziegler. 0340–5087/85/0100–0077/\$ 01.00/0

Tetrahydrothiophen (**1**) (Ega-Chemie) wurde vor seiner Verwendung mit Ar gesättigt und über Molekularsieb (4A, Perlform, Merck) aufbewahrt. Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel 60 (60–200 μ), das vor Gebrauch im Ölpumpenvakuum bei 150 °C ausgeheizt und unter Ar aufbewahrt wurde.

Darstellung der Tetrahydrothiophen-Komplexe
 $M_2(CO)_9SC_4H_8$ ($M = Mn$ (**4**), Re (**5**)) und $Mn_2(CO)_8SC_4H_8$ (**6**)

a) $Mn_2(CO)_9SC_4H_8$ (**4**) und $Mn_2(CO)_8SC_4H_8$ (**6**)

Eine Lösung von 1 g (2,6 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ (**2**) in 50 ml (560 mmol) THF (**1**) wurde 6 h unter Rückfluß gekocht; die intensiv gelbe Lösung verfärbte sich dabei nach rotbraun. Das nach Abziehen von **1** schmierige orangebraune Rohprodukt wurde auf Kieselgel adsorbiert und anschließend an einer Kieselgelsäule (Länge 40 cm, Durchmesser 4 cm) mit Hexan/Ether (2:1) als Laufmittel chromatographiert. Es entwickelten sich vier Zonen. Die erste Zone enthielt nicht-umgesetztes **2**, die zweite **2** sowie zwei weitere Substanzen, die infolge ihrer geringen Konzentration nicht charakterisiert werden konnten. **4** wurde als dritte und **6** als vierte Zone eluiert.

$C_{13}H_8O_9SMn_2$ (**4**): Ausbeute 120 mg (10% bez. auf **2**); gelbe Kristalle aus Hexan/Ether 2:1, in unpolaren mäßig, in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Fp 89 °C, C 34,69 (gef. 34,16), H 1,79 (1,04), S 7,12 (7,35); IR (ν_{CO}): 2080 (s), 2038 (m), 2008 (vs), 1995 (s), 1980 (vs), 1958 (s), 1930 (s),

1890 (w) cm^{-1} (*n*-Hexan); $^1\text{H-NMR}$: 2,1 (m, 4H), 3,05 (m, 4H), (δ -Werte, CDCl_2 , TMS, Bruker 90 MHz).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{SMn}_2$ (**6**): Ausbeute 70 mg (6,5% bez. auf **2**); rotbraune luftstabile Kristalle (Hexan/Ether 2:1), löslich in polaren organischen Solventien.

Fp 110 °C, C 34,14 (33,03), H 1,91 (1,34), S 7,59 (7,29); IR (ν_{CO}): 2070 (m), 2012 (s), 1980 (s), 1970 (s), 1943 (s), 1931 (s) cm^{-1} (*n*-Hexan); $^1\text{H-NMR}$: 2,35 (m, 4H), 3,15 (m, 4H), (δ -Werte, CDCl_2 , TMS).

b) $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{SC}_4\text{H}_8)$ (**5**)

Wie bei der Darstellung von **4** und **6** beschrieben wurden 2 g (3,1 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (**7**) in 50 ml (560 mmol) **1** gelöst und 8 h am Rückfluß gekocht. Die farblose Lösung färbte sich intensiv gelb. Das kristalline gelbliche Rohprodukt wurde chromatographiert (Kieselgel, Säule 40×4 cm; Hexan/Ether 2:1), es entwickelten sich zwei Zonen. Die erste enthielt nicht-umgesetztes **7**, die zweite **5** sowie zwei weitere Spezies in äußerst geringer Konzentration, so daß sie nicht charakterisiert werden konnten.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_9\text{SRe}_2$ (**5**): Ausbeute 210 mg (9,5% bez. auf **7**), gelbe Kristalle (Hexan/Ether 2:1), löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Fp 95 °C, C 21,91 (22,80), H 1,13 (0,99), S 4,5 (4,85); IR (ν_{CO}): 2100 (m), 2040 (s), 2015 (s), 1985 (vs), 1973 (s), 1953 (m), 1928 (vs), 1889 (w) cm^{-1} (*n*-Hexan); $^1\text{H-NMR}$: 2,15 (m, 4H), 3,25 (m, 4H), (δ -Werte, CDCl_3 , TMS).

c) Röntgenstrukturanalysen von **4** und **6**

Kristalle geeigneter Größe wurden in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate [6], bei **4** über eine Gittermatrix berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 diffraktometrisch zentrierter Reflexe (Syntex P3, monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung), bei **6** aus diffraktometrisch (AED-Siemens) bestimmten θ -Werten von 60 ausgewählten Reflexen. Die Reflexintensitäten wurden mit denselben Diffraktometern gemessen, dabei wurden nur Reflexe mit $I > i\sigma(I)$ (**4** $i=2,5$; **6** $i=3,0$) berücksichtigt. Bei **4** wurden die Reflexe mit Gewichtungsfaktoren ($W=1/\sigma^2(F)$) versehen und Absorptions- (empirisch, ψ -scans von sieben Reflexen) und LP-korrigiert, bei **6** wurde lediglich eine LP-Korrektur durchgeführt.

Die Lageparameter der Mn-Atome wurden jeweils 3d-Patterson-Synthesen entnommen, die der anderen Atome 3d-Fourier- bzw. 3d-Differenzfouriersynthesen. Die Wasserstoffatome konnten aus den Fourier-Synthesen nicht ermittelt werden.

Die Verfeinerung der Strukturen von **4** und **6** erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [7], die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen [8]. Die isotrope Verfeinerung ergab $R=0,08$ (**4**) bzw. 0,15 (**6**), die anisotrope mit Wichtung der Strukturamplituden ($R_w = \sum |F_{\text{obs}}| - |F_c| \sqrt{\text{wght}} / \sum |F_{\text{obs}}| \sqrt{\text{wght}}$, $\text{wght} = 1/\sigma^2(F)$, $R_w = 0,037$ (**4**) bzw. 0,064 (**6**). Der „Goodnes of fit“-Wert ($\{[\sum (|F_{\text{obs}}| - |F_c|)]^2 / (n-p)\}^{1/2}$) beträgt bei **4** 1,998 ($n=1206$, $p=226$), bei **6** 4,105 ($n=1706$, $p=208$).

Die röntgenographischen Daten von **4** und **6** sind in Tab. I, die Lageparameter in Tab. II, Bindungsabstände und -winkel in Tab. III sowie Daten zu besten Ebenen in Tab. IV zu finden*. Die Atombezeichnungen beziehen sich auf Abb. 1a und 1b.

Diskussion der Ergebnisse

Beim Erhitzen der Decacarbonyl $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**2**), Re (**7**)) in Tetrahydrothiophen (**1**) entstehen die Substitutionsprodukte $\text{M}_2(\text{CO})_9(\text{SC}_4\text{H}_8)$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**4**), Re (**5**)) und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SC}_4\text{H}_8)$ (**6**). Die Spezies wurden anhand ihrer analytischen und spektroskopischen Daten charakterisiert, von **4** und **6** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. In den Abbn. 1a und 1b ist eine Darstellung der Molekülstrukturen von **4** bzw. **6** gegeben. **5** ist isomorph mit **4**,

* Listen mit Strukturfaktoramplituden können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 51021 (**4**) bzw. CDS 51021 (**6**), des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. A) Darstellung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{SC}_4\text{H}_8$ (**4**); B) Darstellung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SC}_4\text{H}_8$ (**6**).

bei beiden handelt es sich somit um Monosubstitutionsprodukte mit dem 2-Elektronendonorigand Tetrahydrothiophen (THT, **1**) in äquatorialer Position. In **6** fungiert **1** als 4-Elektronendonor, **1** verbrückt

hier zwei $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Einheiten und wird dabei von einer Mn–Mn-Bindung unterstützt. Ein zu **6** homologer Komplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SC}_4\text{H}_8)$ konnte bisher nicht identifiziert werden. Die äquatorialen CO-Gruppen in **4** sind gestaffelt angeordnet mit einem Scherwinkel von $45,2^\circ$; in **6** stehen sie ekliptisch mit einem Scherwinkel von $3,6^\circ$. Die gestaffelte Anordnung entspricht der im $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [9], die ekliptische in **6** ist aufgrund der Verbrückung zu erwarten. Beispiele hierfür sind $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\mu\text{-C}_4\text{H}_6$ (**8**) [10] ($17,6^\circ$) und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\mu\text{-C}_4\text{H}_6$ (**9**) ($4,9^\circ$) [11]. Aufgrund der nicht-ebenen THT-Liganden in **4** und **6** ist somit die Molekülsymmetrie C_1 bzw. C_2 .

In beiden Spezies liegt eine Mn–Mn-Einfachbindung vor, dies wird durch die 18-Elektronenregel sowie durch die Mn–Mn-Bindungs-länge (**4** 291,8(2) pm, **6** 281,5(3) pm) gefordert. Der Mn–Mn-Abstand in **4** ist vergleichbar mit dem der Ausgangsverbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (**2**) (290,38(6)), in **6** ist der Wert eindeutig kürzer als in **2**. Mn–Mn-Einfachbindungsabstände in verbrückten Mangankomplexen finden sich im Bereich von 250–323 pm [12]; diese relativ große Bandbreite wird dadurch erklärt, daß in derartigen

	6	4
Summenformel	C ₁₂ H ₈ Mn ₂ O ₈ S	C ₁₃ H ₈ Mn ₂ O ₉ S
Molgewicht (AMU)	421,9	449,9
F(000)	840	896
Farbe	orange	gelb
Kristallgröße (mm)	.2×.25×.35	.2×.2×.25
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Auslöschungen	<i>h</i> 0 <i>l</i> 0 <i>k</i> 0	<i>h</i> 0 <i>l</i> 0 <i>k</i> 0
Raumgruppe	C _{2h} ⁵ –P2 ₁ /c (No. 14)	C _{2h} ⁵ –P2 ₁ /c (No. 14)
Gitterdaten		
<i>a</i> (pm)	877,0(6)	1105,0(3)
<i>b</i> (pm)	1469,6(8)	1106,1(3)
<i>c</i> (pm)	1275,4(10)	1475,1(5)
β (Grad)	97,89(4)	103,47(2)
Volumen (pm ³)	1629,6×10 ⁶	1753×10 ⁶
Besetzungszahl	4	4
d _{röntg} (Mg/m ³)	1,709	1,694
μ (cm ^{–1})	16,44	15,38
t _{ideal} (cm)	.12	.13
Meßmethode	Fünfwertmessung	Dreiwertmessung
Meßprogramm	ODYSSEUS	P3
Meßbereich	2° < 2θ < 55°	3° < 2θ < 55°
Absorptionskorrektur	–	7 Reflexe
gemessene Reflexe	1960 (<i>h</i> , <i>k</i> , +/– <i>l</i>)	1308 (<i>h</i> , <i>k</i> , +/– <i>l</i>)
unabhängige Reflexe	1760	1206
[I > iσ(<i>i</i>)] i=	3,0	2,5
Rechenprogramm	SHELXTL	SHELXTL
Zahl der L. S.-Parameter	208	226
R _{iso} /R _{aniso} /R _{aniso} .gew.	18,2/8,2/6,4	7,9/4,1/3,7

Tab. I. Röntgenographische Daten von **4** und **6**.

Verbindungen HOMO und LUMO vorwiegend Metallcharakter besitzen und somit Änderungen in der Ligandensphäre sich überwiegend in der Me-

Tab. II. Lageparameter ($\times 10^4$) von **4** und **6** und thermische Parameter $U_{\text{equiv.}}$ ($\times 10^3$) von **4** und **6**.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{equiv.}}$
Mn₂(CO)₉THT (4)				
Mn(1)	1643(1)	2217(1)	3144(1)	42(1)
Mn(2)	3930(1)	2600(1)	4570(1)	48(1)
S(1)	410(2)	2808(2)	4201(2)	48(1)
C(1)	2690(8)	1772(7)	2426(5)	49(4)
C(2)	342(9)	1997(8)	2194(6)	53(4)
C(3)	1685(8)	666(7)	3568(6)	51(4)
C(4)	1829(9)	3828(9)	2843(6)	51(4)
C(5)	– 829(8)	3902(8)	3631(7)	66(4)
C(6)	– 2015(9)	3158(10)	3336(7)	84(5)
C(7)	– 1969(8)	2216(10)	4125(7)	81(5)
C(8)	– 711(8)	1595(8)	4298(7)	64(4)
C(9)	4526(8)	3441(9)	3701(6)	67(4)
C(10)	4484(9)	1193(8)	4176(6)	66(5)
C(11)	3200(8)	3990(7)	4819(5)	48(4)
C(12)	3089(8)	1732(7)	5275(5)	48(4)
C(13)	5267(9)	2813(10)	5513(7)	71(5)
O(1)	3315(6)	1461(6)	1951(4)	81(3)
O(2)	– 464(7)	1870(7)	1532(4)	79(3)
O(3)	1681(7)	– 334(5)	3798(4)	80(3)
O(4)	1915(7)	4808(6)	2635(5)	71(3)
O(9)	4898(6)	3972(7)	3149(5)	96(4)
O(10)	4858(7)	314(6)	3916(4)	92(3)
O(11)	2740(6)	4857(5)	4980(4)	72(3)
O(12)	2571(6)	1199(5)	5739(4)	66(3)
O(13)	6119(7)	2930(8)	6118(5)	113(4)
Mn₂(CO)₈THT (6)				
Mn(1)	2318(2)	1840(1)	1801(2)	56(1)
Mn(2)	2373(2)	– 8(1)	2382(2)	55(1)
S(1)	5784(3)	6034(2)	2292(2)	51(1)
C(1)	5031(12)	1316(9)	4065(9)	67(5)
C(2)	6611(15)	1623(13)	3970(11)	123(8)
C(3)	7291(11)	1100(9)	3164(10)	75(5)
C(4)	6105(10)	925(8)	2194(9)	59(5)
C(11)	427(14)	1852(9)	1053(10)	74(5)
O(11)	– 793(9)	1856(7)	596(8)	108(5)
C(12)	3066(11)	1605(7)	547(8)	57(5)
O(12)	3540(9)	1526(6)	– 240(6)	85(4)
C(13)	2858(12)	2984(8)	1709(10)	76(6)
O(13)	3188(10)	3758(6)	1635(10)	131(6)
C(14)	1451(14)	2115(9)	2973(11)	74(6)
O(14)	845(10)	2343(7)	3678(8)	101(5)
C(21)	1688(14)	219(9)	3637(11)	70(6)
O(21)	1258(12)	346(8)	4444(8)	118(5)
C(22)	3035(12)	– 323(8)	1158(9)	61(5)
O(22)	3438(9)	– 560(6)	368(7)	88(4)
C(23)	402(13)	– 208(8)	1773(10)	77(6)
O(23)	– 834(10)	– 336(7)	1357(9)	123(5)
C(24)	2943(13)	– 1073(10)	2910(12)	81(7)
O(24)	3281(11)	– 1801(7)	3256(9)	110(5)

* $U_{\text{equiv.}} = 1/3 \text{ Spur } \bar{U}$.

tall–Metall-Wechselwirkung widerspiegeln [13]. Der Winkel Mn–S–Mn in **6** ist mit $78,3(1)^\circ$ nach dem „Dahl-Kriterium“ ($68\text{--}74^\circ$) etwas zu groß für eine Mn–Mn-Bindung [14], jedoch wird auch im $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\mu\text{--SC}_2\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^\oplus$ (**10**) ein Valenzwinkel von $81,0(1)^\circ$ am Brückenatom gefunden [15].

Die Bindungsparameter in den Mn–C–O-Gruppen zeigen deutlich den Einfluß des THT-Liganden. Sowohl die axialen als auch äquatorialen Mn–C-Abstände in **4** und **6** sind kürzer als in **2** (Tab. III). Die C–O-Bindungen sind entsprechend länger, auch wenn die Unterschiede innerhalb 3σ nicht signifikant sind. Die THT-Liganden in **4** und **6** verstärken offensichtlich die Rückbindung in die CO-Gruppen. In **4** und **6** sind die Unterschiede zwischen Mn–C_{ax} und Mn–C_{äq} innerhalb 1σ signifikant, ein Sachverhalt, der bei der Ausgangssubstanz **2** [9] deutlicher demonstriert werden konnte. In **6** ist die D_{4d}-Symmetrie von **2** durch den Ersatz von jeweils einer CO-Gruppe an den beiden Mn(CO)₅-Fragmenten auf C₂-Symmetrie reduziert worden. Durch die verbrückende Substitution können nun die axialen CO-Gruppen in Richtung auf den μ -THT-Liganden ausweichen. So betragen die Mn–Mn–C_{ax}-Winkel in **6** $161,3(4)^\circ$ bzw. $163,5(4)^\circ$ gegenüber $177,03(9)^\circ$ bei **2** und $174,3(4)^\circ$ bzw. $175,6(4)^\circ$ in **4**, d. h. die axialen Liganden sind deutlich aus der Ebene G (Tab. IV) zum THT hin abgewinkelt. Die trans zur Brücke stehenden CO-Gruppen erhalten somit die Möglichkeit, voneinander weg in Richtung der axialen Liganden auszuweichen. Dies dokumentiert sich z. B. in den entsprechenden Mn–Mn–X_{äq}-Winkeln, die im Gegensatz zu denen in **2** (Mn–Mn–C_{ax} = $86,38^\circ$) und **4** (Tab. III) deutlich größer 90° sind. Anders als in **2** [16] und in **4** können somit bei **6** für die äquatorialen CO-Gruppen keine „semibridging“-Anteile angenommen werden. Die größeren Mn–Mn–C_{äq}-Winkel in **6** gleichen die sterischen Nachteile der kürzeren Mn–Mn-Bindung und die erzwungene ekliptische Anordnung aus; damit bleiben die intramolekularen nicht-bindenden Abstände in **6** im gleichen Bereich wie in **2** bzw. **4**. Die Winkel C_{ax}–Mn–C_{äq} sind in **4** ebenso wie in **2** größer 90° , in **6** kleiner 90° .

Die Konformation der THT-Liganden in **4** und **6** ist unterschiedlich; in **4** entspricht die Konformation der des nichtkoordinierten THT [27] mit C₂-Molekülsymmetrie. Anders formuliert, in **4** liegen der Schwefel und die beiden an diesen gebundenen Kohlenstoffatome in einer Ebene und die beiden anderen Ringkohlenstoffatome symmetrisch ober- bzw. un-

(CO) ₅ Mn–Mn(CO) ₄ (SC ₄ H ₈) (4)					
Mn(1)–Mn(2)	291,8(2)	Mn(2)–C(11)	181,2(9)	C(4)–O(4)	114(1)
–S(1)	238,8(3)	–C(12)	182,1(9)	C(5)–C(6)	152(1)
–C(1)	181(1)	–C(613)	179,3(9)	C(6)–C(7)	155(1)
–C(2)	177,6(9)	S(1)–C(5)	187,4(9)	C(7)–C(8)	152(1)
–C(3)	182,2(8)	–C(8)	185,3(9)	C(9)–O(9)	115(1)
–C(4)	186(1)	C(1)–O(1)	115(1)	C(10)–O(10)	116(1)
Mn(2)–C(9)	183(1)	C(2)–O(2)	117(1)	C(11)–O(11)	114(1)
–C(10)	182(1)	C(3)–O(3)	116(1)	C(12)–O(12)	115(1)
				C(13)–O(13)	114(1)
Mn(1)–S(1)	91,1(1)				
–C(1)	84,1(2)	175,1(3)			
–C(2)	174,3(4)	94,2(4)	90,6(4)		
–C(3)	86,6(3)	90,4(3)	88,6(4)	95,3(4)	
–C(4)	84,7(3)	90,3(3)	89,9(4)	93,3(4)	171,3(4)
	Mn(2)	S(1)	C(1)	C(2)	C(3)
Mn(2)–C(9)	87,8(3)				
–C(10)	86,8(3)	90,4(4)			
–C(11)	85,3(2)	87,7(4)	171,9(4)		
–C(612)	82,2(2)	169,9(4)	89,2(4)	91,3(4)	
–C(13)	175,6(4)	96,4(4)	94,7(5)	93,3(4)	93,7(4)
	Mn(1)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)
Mn(1)–S(1)–C(5)	110,6(3)				
–C(8)	110,2(3)				
C(5)–S(1)–C(8)	94,0(4)				
S(1)–C(5)–C(6)	105,7(6)				
C(5)–C(6)–C(7)	105,8(7)				
C(6)–C(7)–C(8)	107,4(8)				
C(7)–C(8)–S(1)	105,2(6)				
(CO) ₄ Mn(μ-SC ₄ H ₈)Mn(CO) ₄ (6)					
Mn(1)–Mn(2)	281,5(3)	Mn(2)–C(22)	180(1)	C(11)–O(11)	115(1)
–S(1)	223,3(3)	–C(23)	182(1)	C(12)–O(12)	114(1)
–C(11)	180(1)	–C(24)	175(1)	C(13)–O(13)	118(1)
–C(12)	184(1)	S(1)–C(1)	183(1)	C(14)–O(14)	115(2)
–C(13)	175(1)	–C(4)	187(1)	C(21)–O(21)	116(2)
–C(14)	181(1)	C(1)–C(2)	148(2)	C(22)–O(22)	117(1)
Mn(2)–S(1)	222,4(3)	C(2)–C(3)	147(2)	C(23)–O(23)	115(1)
–C(21)	182(1)	C(4)–C(3)	152(1)	C(24)–O(24)	118(2)
Mn(1)–C(11)	97,5(4)				
–C(12)	93,0(3)	87,3(5)			
–C(13)	161,6(4)	101,1(6)	89,5(5)		
–C(14)	89,5(4)	88,6(6)	175,4(5)	89,4(6)	
–S(1)	50,7(1)	148,1(4)	91,3(3)	110,7(4)	93,3(4)
	Mn(2)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)
Mn(2)–C(21)	93,4(4)				
–C(22)	90,9(4)	175,7(6)			
–C(23)	93,6(4)	89,8(6)	89,3(5)		
–C(24)	163,5(4)	86,4(7)	89,7(6)	103,0(5)	
–S(1)	51,0(1)	91,5(4)	91,6(4)	144,5(4)	112,5(4)
	Mn(1)	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)
S(1)–Mn(2)	78,3(1)				
–C(1)	122,5(4)	120,9(4)			
–C(4)	119,8(4)	122,1(4)	95,8(5)		
	Mn(1)	Mn(2)	C(1)		
C(2)–C(1)–S(1)	104,0(8)				
C(1)–C(2)–C(3)	111,8(12)				
C(2)–C(3)–C(4)	110,9(9)				
C(3)–C(4)–S(1)	103,9(8)				

Tab. III. Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) von 4 und 6.

Definition der Geraden und besten Ebenen in **4**
(Abstände in pm; definierende Atome mit *)

a: Mn(1)–Mn(2)

A:	*C(1)	*C(3)	*C(4)	Mn(1)	Mn(2)	S(1)
				–14	278	–12
B:	*C(9)	*C(10)	*C(11)	*C(12)	Mn(1)	Mn(2)
	–2	2	2	–2	–277	14
C:	*Mn(1)	*Mn(2)	*S(1)	*C(1)	*C(2)	*C(13)
	–1	3	–2	–3	3	–1
D:	*S(1)	*C(5)	*C(6)	*C(7)	*C(8)	
	0	14	–28	28	–15	
E:	*S(1)	*C(5)	*C(8)	C(6)	C(7)	
			–34	37		
F:	*C(3)	*C(4)	*Mn(1)	*Mn(2)	C(2)	C(13)
	0	0	0	0	15	–2
G:	*Mn(1)	*Mn(2)	*C(11)	*C(10)		
	0	–2	1	1		
H:	*Mn(1)	*Mn(2)	*C(9)	*C(12)		
	0	0	0	0		

Tab. IV. Daten zu besten Ebenen und Geraden von **4** und **6**.

Definition von Geraden in **6**

a: Mn(1)–Mn(2), b: Mn(1)–O(11) c: Mn(1)–O(12), d: Mn(1)–O(13), e: Mn(1)–O(14),
f: Mn(2)–O(21), g: Mn(2)–O(22), h: Mn(2)–O(23)

Definition von Ebenen und besten Ebenen in **6**

A:	*S(1)	*C(1)	*C(2)	*C(3)	*C(4)	Mn(1)	Mn(2)		
	5	–16	23	–17	5	163	–117		
B:	*S(1)	*C(1)	*C(3)	*C(4)	C(2)				
	–1	0	–1	1	49				
C:	*Mn(2)	*C(21)	*O(21)	*C(22)	*O(22)	*C(23)	*O(23)	Mn(1)	S(1)
	8	1	–6	2	–6	3	–1	290	144
D:	*Mn(1)	*C(11)	*O(11)	*C(12)	*O(12)	*C(14)	*O(14)	Mn(2)	S(1)
	–7	–2	0	–4	8	–3	7	–287	–130
E:	*Mn(1)	*Mn(2)	*S(1)						
F:	*Mn(1)	*Mn(2)	*C(11)	*O(11)	*C(23)	*O(23)			
	4	–4	–1	–2	2	2			
G:	*Mn(1)	*Mn(2)	*C(12)	*C(14)	*C(21)	*C(22)			
	4	0	4	–8	5	–6			
	S(1)	C(13)	O(13)	C(24)	O(24)				
	175	62	98	48	77				

terhalb dieser Ebene. In **6** spannen dagegen vier Atome (S, C(1), C(3), C(4)) eine nahezu ideale Ebene auf, von der allein C(2) deutlich abweicht, die Molekülsymmetrie erniedrigt sich auf C_1 . Die Abweichungen der Ringatome von der besten Ebene der THT-Liganden in **4** und **6** betragen im Mittel in **4** 11 pm, in **6** 5,6 pm. Sie zeigen somit an, daß der THT-Ring in **6** wesentlich flacher ist. Die großen Valenzwinkel an den Ringkohlenstoffatomen C(2) und C(3) in **6** sind damit verständlich.

Die Mn–S-Bindungslängen in **4** und **6** sind erwartungsgemäß unterschiedlich; sie entsprechen jedoch Literaturwerten. So sind die Werte in **6** vergleichbar mit **10** (224,2(2) und 227,0(2) pm) [15], die in **4** mit (CO)₅Mn–SCOCOS–Mn(CO)₅ [18].

Die massen-, IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten von **4**, **5** und **6** gehen mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen konform.

In den Massenspektren (Tab. V) von **4**, **5** und **6** tritt jeweils der Molpeak auf. Der Abspaltung einer CO-Gruppe bei **4** folgt die Eliminierung von 32 Masseneinheiten, die entweder dem Schwefel oder der gemeinsamen Abspaltung einer CO-Gruppe und 4 H-Atomen zugeordnet werden kann und die in einem Peak der Masse $m/e = 390$ amu endet. Von hier aus tritt eine Verzweigung des Zerfalls ein. Neben einer CO-Gruppe werden 52 Masseneinheiten eliminiert, die der Summenformel C₄H₄ entsprechen. Dies deutet darauf hin, daß bei der von $m/e = 422$ amu aus erfolgten Fragmentierung tatsächlich

Tab. V. Massenspektren der Spezies **4**, **5** und **6** (Temperatur der Probenverdampfung: **4** (110 °C), **5** (160 °C), **6** (130 °C); Varian MAT 711 (100 eV).

(CO) ₅ Mn–Mn(CO) ₄ THT (4)			(CO) ₅ Re–Re(CO) ₄ THT (5)			(CO) ₄ Mn(μ-THT)Mn(CO) ₄ (6)		
Zuordnung (amu)	Relative Intensit. (%)	m/e (amu)	Zuordnung	Relative Intensit. (%)	m/e (amu)	Zuordnung	Relative Intensit. (%)	
Mn ₂ (CO) ₉ (SC ₄ H ₈)	1,5	422	Mn ₂ (CO) ₈ (SC ₄ H ₈)	3,1	712	Re ₂ (CO) ₉ (SC ₄ H ₈)	10,0	
Mn ₂ (CO) ₈ (SC ₄ H ₈)	0,2	390	Mn ₂ (CO) ₇ (SC ₄ H ₄)	2,1	684	Re ₂ (CO) ₈ (SC ₄ H ₈)	0,8	
Mn ₂ (CO) ₇ (SC ₄ H ₄)	11,9	338	Mn ₂ (CO) ₇ S	7,5	652	Re ₂ (CO) ₇ (SC ₄ H ₄)	36,7	
Mn ₂ (CO) ₆ (SC ₄ H ₄)	0,9	310	Mn ₂ (CO) ₆ S	6,5	624	Re ₂ (CO) ₆ (SC ₄ H ₄)	10,3	
Mn ₂ (CO) ₇ S	3,1	282	Mn ₂ (CO) ₅ S	12,9	600	Re ₂ (CO) ₇ S	12,5	
Mn ₂ (CO) ₆ S	7,1	254	Mn ₂ (CO) ₄ S	14,6	596	Re ₂ (CO) ₇ S ₈	13,4	
Mn ₂ (CO) ₇	2,4	250	Mn ₂ (CO) ₅	2,7	568	Re ₂ (CO) ₇	82,8	
Mn ₂ (CO) ₅ S	10,9	226	Mn ₂ (CO) ₃ S	11,3	540	Re ₂ (CO) ₆	52,5	
Mn ₂ (CO) ₆	3,4	222	Mn ₂ (CO) ₄	8,1	512	Re ₂ (CO) ₅	38,3	
Mn ₂ (CO) ₄ S	8,6	198	Mn ₂ (CO) ₂ S	17,4	484	Re ₂ (CO) ₄	41,0	
Mn ₂ (CO) ₅	18,5	194	Mn ₂ (CO) ₃	4,2	456	Re ₂ (CO) ₃	35,8	
Mn ₂ (CO) ₃ S	5,4	166	Mn ₂ (CO) ₂	4,9	428	Re ₂ (CO) ₂	32,0	
Mn ₂ (CO) ₄	45,9	142	Mn ₅	24,0	400	Re ₂ (CO)	24,3	
Mn ₂ (CO) ₂ S	11,9	138	Mn ₂ (CO)	0,7	372	Re ₂	47,7	
Mn ₂ (CO) ₃	23,8	110	Mn ₂	30,5	60	COS	100,0	
Mn ₂ (CO)S	0,4	255	Mn(CO) ₄ (SC ₄ H ₈)	2,1				
Mn ₂ (CO) ₂	22,4	227	Mn(CO) ₃ (SC ₄ H ₈)	0,5				
Mn ₂ S	7,2	199	Mn(CO) ₂ (SC ₄ H ₈)	2,6				
Mn ₂ (CO) ₇	6,7	195	Mn(CO) ₅	2,9				
Mn ₂	54,2	171	Mn(CO)(SC ₄ H ₈)	1,0				
Mn(CO) ₄ (SC ₄ H ₈)	10,4	167	Mn(CO) ₄	0,9				
Mn(CO) ₃ (SC ₄ H ₈)	1,7	143	Mn(SC ₄ H ₈)	45,0				
Mn(CO) ₂ (SC ₄ H ₈)	5,0	139	Mn(CO) ₃	3,9				
Mn(CO) ₅	10,6	111	Mn(CO) ₂	10,3				
Mn(CO)(SC ₄ H ₈)	4,1	88	SC ₄ H ₈	23,1				
Mn(CO) ₄	3,5	83	Mn(CO)	26,7				
Mn(SC ₄ H ₈)	25,5	60	COS	35,5				
Mn(CO) ₃	5,2	55	Mn	100,0				
Mn(CO) ₂	6,5							
(SC ₄ H ₈)	37,6							
Mn(CO)	15,0							
COS	63,0							
Mn	100,0							

ein Bruchstück der Zusammensetzung CH_4O eliminiert wurde. Nach der Verzweigung des Zerfalls bei $m/e = 390$ amu kann die sukzessive Abspaltung aller restlichen CO-Gruppen und des Schwefels verfolgt werden, so daß beide Zerfallsreihen in dem Fragment mit $m/e = 111$ amu enden. Dieses entspricht dem Mn_2^+ -Ion und deutet auf eine Mn–Mn-Bindung hin. Ebenso übersichtlich wie die Fragmentierung des zweikernigen Komplexes ist auch das Zerfallsmuster der sich bildenden einkernigen Fragmente $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{THT}^+$. Nicht in das Fragmentierungsschema einfügen läßt sich ein intensiver Peak bei $m/e = 60$ amu. Wird angenommen, daß es sich bei dem genannten Bruchstück um ein schwefelhaltiges Fragment handelt, so läßt sich unter Berücksichtigung

des um zwei Masseneinheiten höheren Peaks tatsächlich eine Isotopenhäufigkeit berechnen, die der des natürlichen Schwefels (^{32}S 95,0, ^{34}S 4,5%) entspricht. Es ist somit wahrscheinlich, daß dem Bruchstück die Zusammensetzung COS zukommt. Auch bei **5** und **6** tritt dieser relativ intensive Peak auf. **5** fragmentiert zunächst unter Abspaltung einer CO-Gruppe. Von hier setzt eine Verzweigung des Zerfalls ein. Neben der bereits von **4** bekannten und auch bei **6** beobachteten gemeinsamen Eliminierung von 4-H-Atomen und einer CO-Gruppe wird auch SC_4H_8 abgespalten, so daß die Zerfallsreihe von $\text{Re}_2(\text{CO})_8$ auftritt. Daneben werden wie bei **4** und **6** auch die einkernigen Molekülkationen $\text{M}(\text{CO})_5^+$ und $\text{M}(\text{CO})_5\text{THT}^+$ sowie deren Fragmente beobachtet.

Im Massenspektrum von **6** finden sich überhaupt fast sämtliche Bruchstücke wieder, die auch in dem von **4** auftreten. Der fast parallele Zerfall beider Verbindungen von $m/e = 422$ amu aus, läßt vermuten, daß sich **6** im ersten Schritt der Fragmentierung von **4** im Massenspektrometer bildet.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **4**, **5** und **6** treten die Signalgruppen des organischen Liganden auf, sie sind bei allen Spezies nach tieferem Feld verschoben.

In den IR-Spektren von **4** und **5** werden acht ν_{CO} -Banden im endständigen Bereich beobachtet, dies

steht im Einklang mit äquatorialer Monosubstitution [19]. In **6** werden sechs ν_{CO} -Banden registriert, ein ähnliches Bandenmuster wurde auch für die Spezies $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_4\text{H}_6)$ (**8**) [10] und $(\text{CO})_4\text{Re}(\mu\text{-OC}_4\text{H}_6)\text{Re}(\text{CO})_4$ (**11**) [20] mit einem verbrückten $\text{M}_2(\text{CO})_8$ -Gerüst gefunden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

-
- [1] F. A. Cotton und F. Zingales, *Inorg. Chem.* **1**, 145 (1961).
 - [2] W. Strohmeyer, J. F. Guttenberger und G. Popp, *Chem. Ber.* **98**, 2248 (1965); W. Huber und P. John, *Chem. Ber.* **103**, 2167 (1970).
 - [3] F. A. Cotton und J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5070 (1974).
 - [4] F. A. Cotton und R. Nayjav, *Inorg. Chem.* **20**, 2716 (1981).
 - [5] W. Strohmeyer und J. F. Guttenberger, *Chem. Ber.* **97**, 1871 (1964).
 - [6] W. Berdesinski und B. Nuber, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **104**, 113 (1966); P3-Meßprogramm, Nicolet XRD-Corporation, Cupertino, California 95014, USA.
 - [7] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Version 1981; Anorg. Chem. Institut der Universität Göttingen.
 - [8] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham 1974.
 - [9] M. R. Churchill, K. N. Amoh und H. J. Wassermann, *Inorg. Chem.* **20**, 1609 (1981).
 - [10] H. E. Sasse und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 167 (1972).
 - [11] E. Guggolz, F. Oberdorfer und M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1060 (1981).
 - [12] I. Bernal, M. Creswick und W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1345 (1979).
 - [13] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **70**, 413 (1974).
 - [14] L. F. Dahl, E. R. de Gil und R. D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1653 (1969); H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **63**, 399 (1973).
 - [15] J. C. T. R. Burckett, St. Laurent, M. R. Caira, R. B. English, R. J. Haines und L. R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 1077.
 - [16] D. A. Brown, W. J. Chambers, N. J. Fitzpatrick und S. R. M. Rawlison, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 720.
 - [17] Z. Nahlovska, B. Nahlovska und H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* **23**, 3534 (1969).
 - [18] H. Weber und H. Mattes, *Chem. Ber.* **112**, 95 (1979).
 - [19] M. L. Ziegler, H. Haas und R. K. Sheline, *Chem. Ber.* **98**, 2454 (1965).
 - [20] F. Oberdorfer, B. Balbach und M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **37b**, 157 (1982).