

Darstellung, Reaktivität und Kristallstruktur von $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})\text{Rh}(\text{CO})]$

Synthesis, Reactivity and Crystal Structure of $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})\text{Rh}(\text{CO})]$

O. Heyke, G. Beuter und I.-P. Lorenz*

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

Z. Naturforsch. **47b**, 668–674 (1992); eingegangen am 22. November 1991

Heterodimetallischer Dimer, Sulfur und Sulfur Dioxide Bridges, Crystal Structure

The reaction of $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})]$ (**1**) with H_2S in dichloromethane yields $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})\text{Rh}(\text{CO})]$ (**2**), which is characterized by IR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ nmr and mass spectra. The crystal structure of **2** was determined by X-ray diffraction: space group $\text{P}2_1/n$, $Z = 4$, $a = 1232.6(3)$, $b = 2558.8(4)$, $c = 1640.8(2)$ pm, $\beta = 97.74(2)^\circ$, $R/R_w = 0.048/0.057$. The dimeric complex shows A-frame structure possessing a bridging sulfur and a semi-bridging CO group. **2** cannot be oxidized to the corresponding SO_2 bridged complex $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-SO}_2)\text{Rh}(\text{CO})]$ (**3**). The reaction of **2** with SO_2 , however, yields the SO_2 bridged complex $[(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SO}_2)\text{Rh}(\text{CO})]$ (**5**); in dichloromethane **2** is readily chlorinated to afford the salt $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})\text{RhCl}]\text{Cl}$ (**4**).

Einleitung

Homo- und heterobimetallische Komplexe mit M–M-Bindungen interessieren wegen ihrer hohen Reaktivität, wobei sich insbesondere Komplexe mit A-Frame-Struktur durch die vielfältigen Additionsmöglichkeiten kleiner und vielfach instabiler Moleküle in die M–M-Bindung ausgezeichnet haben. Im Hinblick auf Modellsysteme für die Sulfitereduktase oder für die reduktive Rauchgasentschwefelung stehen die Insertionsreaktionen von Schwefel, Schwefelmonoxid und Schwefeldioxid [1–6] und die gegenseitige Überführung der resultierenden Brückenkomplexe [1, 7, 8] im Mittelpunkt unseres Interesses.

Neben der Verwendung von Thiiran [1, 9], Na_2S [2, 3] oder Schwefel [4–6] hat sich besonders der Einsatz von H_2S [7, 10] als Schwefelquelle für die Darstellung von S-verbrückten A-Frame-Komplexen bewährt. Die Bildung der zur Titelverbindung analogen Rhenium-Verbindung $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})\text{Rh}(\text{CO})]$ [10] wurde über eine oxidative Additionsreaktion von H_2S am sterisch und elektronisch ungesättigten Rhodiumzentrum, die anschließende S–H- bzw. Rh–H-Spaltung und H_2 -Eliminierung erklärt. Die Synthese des Mangan-Komplexes

$[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})\text{Rh}(\text{CO})]$ aus $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})]$ und H_2S sollte ähnlich ablaufen [10–12]. Wir berichten über die Synthese und Strukturaufklärung von $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})\text{Rh}(\text{CO})]$ sowie über dessen Verhalten bei Oxidations- und Substitutionsreaktionen.

Diskussion

Die Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})\text{Rh}(\text{CO})]$ (**2**) erfolgt durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})]$ (**1**) gemäß Gl. (1). Der entstehende orangefarbene Komplex **2** ist sowohl als Feststoff wie auch in Lösung gegenüber Luft recht stabil. Für eine weitere Synthesevariante von **2** wurde Thiiran als Schwefelquelle verwendet und mit **1** umgesetzt, wobei sich selbst nach einer Woche keinerlei Reaktion zeigte. In Analogie zu anderen Schwefel-verbrückten Komplexen [1, 5, 7, 13, 14] sollte die gezielte S-Oxidation von **2** möglich sein, da der entsprechende SO_2 -verbrückte Komplex $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-SO}_2)\text{Rh}(\text{CO})]$ (**3**) bereits bekannt ist; er wurde von uns bereits früher aus **1** mit SO_2 gemäß Gl. (3) dargestellt [11]. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen und Molaritäten an mCPBS fand in Aceton keine Reaktion gemäß Gl. (2) statt [15]; längere Reaktionszeiten führten nur zu Zersetzungsprodukten wie $\text{Rh}(\text{dppm})_2\text{Cl}$. In CH_2Cl_2 entsteht bei einmolarer Zugabe von mCPBS ein neuartiger Komplex, bei dem es sich aber nicht um das gewünschte Oxi-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. I.-P. Lorenz.

dationsprodukt **3** handelt, da im IR-Spektrum keinerlei $\nu(\text{SO})$ -Absorptionen zu erkennen sind. Statt dessen muß man wohl einen Austausch des Rhodium-ständigen CO- gegenüber einem Cl-Liganden unter Bildung des Salzes

$[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-SO}_2)\text{RhCl}]\text{Cl}$ gemäß Gl. (4) annehmen; daß CH_2Cl_2 als Chlorid-Quelle fungieren kann, ist bekannt [15]. Interessanterweise entsteht dieser Komplex auch, wenn eine konzentriertere Lösung von **2** in CH_2Cl_2 entweder unter Argon- oder CO-Atmosphäre mindestens einen Tag gerührt wird; die Anwesenheit von mCPBS ist demnach nicht notwendig. Die Umsetzung von **2** mit SO_2 sollte zeigen, ob der Schwefel- oder der CO-Ligand [9] in der Brücke ersetzt wird. Wie schon mehrmals beobachtet [9, 16], wird tatsächlich der CO-Ligand substituiert, wobei gemäß Gl. (5) sofort der dunkelrote Komplex

$[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SO}_2)\text{Rh}(\text{CO})]$ (**5**) entsteht, der in fester Form nur unter SO_2 -Atmosphäre längere Zeit haltbar ist. In Lösung ist er sehr instabil und zersetzt sich innerhalb weniger Tage.

Die strukturelle Charakterisierung von **2**, **4** und **5** erfolgte mittels IR-, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und Massen-Spektroskopie (vgl. Experimenteller Teil), Abb. 1 zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2**. Für den Komplex **2** findet man im IR-Spektrum vier intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, wobei die energieärmste Bande bei 1757 cm^{-1} der halbverbrückenden Carbonylgruppe zugeschrieben werden muß. Bei der Reaktion zu **4** und **5** verschwindet diese niederfrequente Bande, und es sind nur noch drei $\nu(\text{CO})$ -Banden zwischen 2010 und 1865 cm^{-1} zu beobachten, wobei die Bande bei 1865 cm^{-1} in **4** noch als halbverbrückend bezeichnet werden kann [11]. Die $\nu(\text{SO}_2)$ -Absorptionen von **5** bei 1189 und 1049 cm^{-1} deuten auf eine verbrückende SO_2 -Gruppe [17] hin. Bei den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren handelt es sich in allen drei Fällen um AA'BB'X-Systeme, wobei auffällt, daß in **4** und **5** im Vergleich zu **2** die Kopplungskonstanten für J_{AB} und $J_{\text{AB}'}$ drastisch absinken. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** zeigt für die vier Protonen der Methanbrücke jeweils zwei aufgelöste Multiplets bei $3,3$ und $2,9$ ppm und ein weiteres Multiplet für die Phenylprotonen zwi-

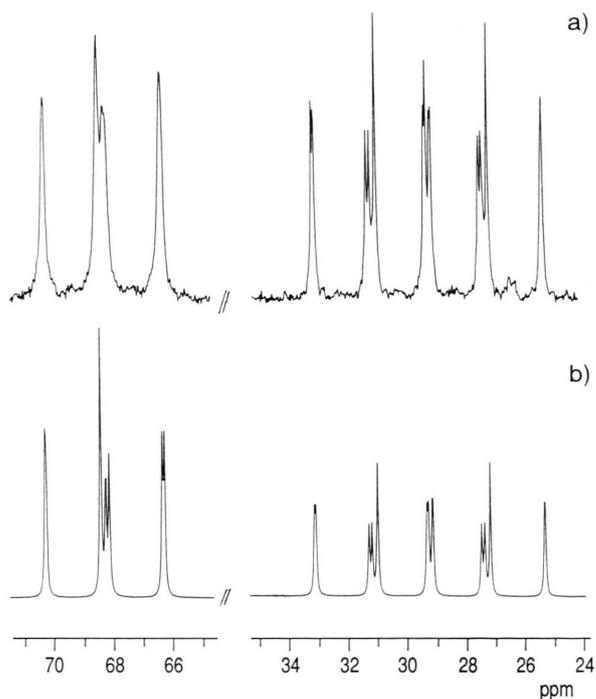
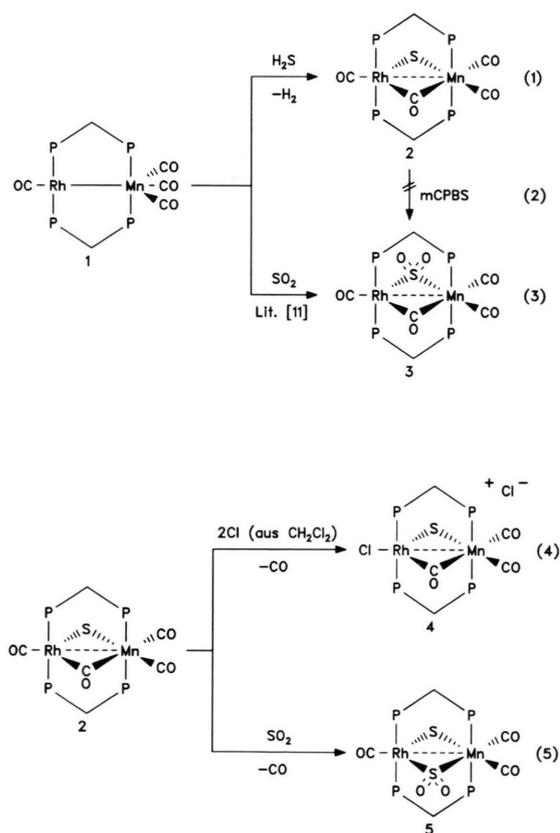


Abb. 1. Gemessenes (a) und berechnetes (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2**.

schen 7 und 8 ppm. Wegen der schnellen Zersetzlichkeit der Komplexe **4** und **5** konnten ihre ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren keine weiteren Informationen liefern. Bei Komplex **2** dagegen kann für die Methylenbrücke des dppm-Liganden ein Quintett bei 37,7 ppm mit $J_{\text{PC}} = 12$ Hz beobachtet werden, für die Phenyl-C-Atome sieht man jeweils vier *ipso*-, *o*-, *m*- und *p*-Resonanzen wie auch vier Carbonyl-C-Resonanzen. Die Carbonyl-, *ipso*- und *ortho*-C-Atome erscheinen durch die Kopplung mit den Phosphoratomen (AXX'-Systeme) als Triplets, die *meta*- und *para*-C-Atome sind Singulets und das C-Atom der Carbonylgruppe am Rhodium wird zusätzlich aufgespalten mit $J_{\text{RhC}} = 68$ Hz [11]. Die FAB-Massenspektren zeigen für keine der Verbindungen **2**, **4** und **5** die $[\text{M}]^+$ -Massenpeaks, sondern nur die Fragmente $[\text{M}-n\text{CO}-m\text{X}]^+$ ($n = 1-4$, $m = 0,1$, $\text{X} = \text{S}, \text{SO}_2$).

Die Kristallstruktur von **2** zeigt die Addition eines Schwefelliganden in die Brückenposition zwischen die beiden Metalle, wobei sich die Struktur von **2** im Vergleich zu der von Edukt **1** [18] deutlich verändert hat (vgl. Abb. 2 und Tab. I, II).

Durch den Schwefel-Einbau verändert sich die Geometrie an den Metallzentren, bei Mangan von trigonal bipyramidal zu oktaedrischer Koordination und bei Rhodium von tetragonal planarer zu tetragonal pyramidalen Koordination. Die fast ideale oktaedrische Koordination von Mangan wird durch die beiden nahezu transaxialen Phosphor-Atome ($\text{P3}-\text{Mn}-\text{P4} = 174,6^\circ$) der dppm-Brücken, die drei CO-Gruppen und den Schwefel-

Tab. I. Bindungslängen [Å] in **2** (Standardabweichung in Klammern).

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Rh-Mn	2,9635(9)	Mo-C2	1,966(6)
Rh-C4	1,857(6)	Mo-C3	1,821(6)
Rh-S	2,338(1)	O1-C1	1,157(7)
Rh-P1	2,284(2)	O2-C2	1,162(7)
Rh-P2	2,318(2)	O3-C3	1,145(8)
Rh-C2	2,207(5)	O4-C4	1,144(7)
Mn-S	2,444(1)	P-C(CH ₃)	1,835(6)-1,859(6)
Mn-P3	2,293(2)	P-C(C ₆ H ₅)	1,818(6)-1,839(6)
Mn-P4	2,290(2)	C-C	1,36(2)-1,420(9)
Mn-C1	1,772(6)		

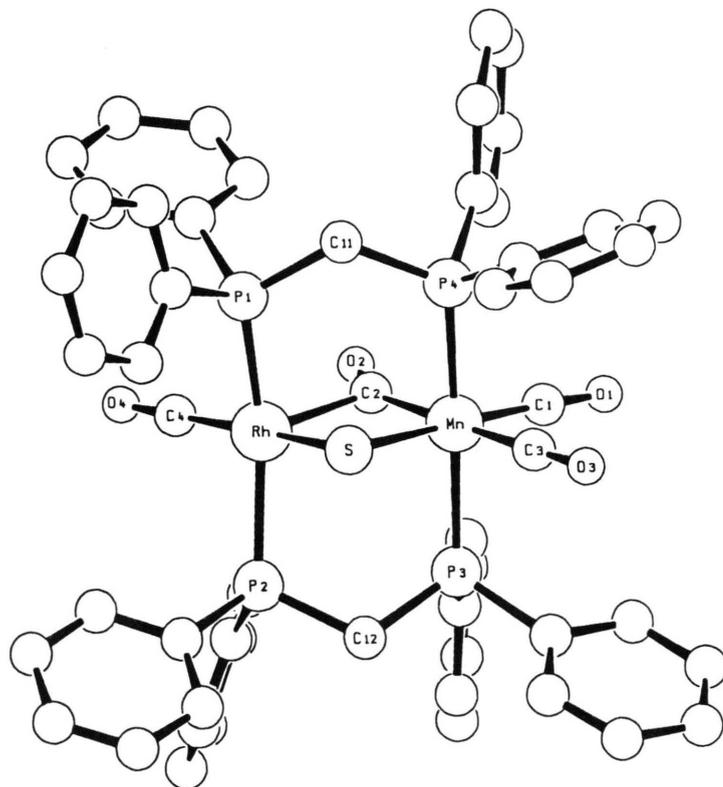


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls **2**.

Tab. II. Bindungswinkel [°] in **2** (Standardabweichungen in Klammern).

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S–Rh–C4	169,3(2)	S–Mn–C2	97,7(2)
P1–Rh–C4	94,5(2)	S–Mn–C3	83,0(2)
P2–Rh–C4	93,4(2)	P3–Mn–P4	174,58(6)
C2–Rh–C4	95,8(2)	P3–Mn–C1	90,5(3)
S–Rh–P1	81,39(5)	P3–Mn–C2	93,4(2)
S–Rh–P2	87,37(5)	P3–Mn–C3	87,9(3)
S–Rh–C2	94,4(2)	P4–Mn–C1	94,2(3)
P1–Rh–P2	159,11(5)	P4–Mn–C2	89,3(2)
P1–Rh–C2	94,0(2)	P4–Mn–C3	89,6(3)
P2–Rh–C2	104,4(2)	C1–Mn–C2	90,3(2)
Rh–Mn–S	50,12(4)	C1–Mn–C3	89,0(3)
Mn–Rh–S	53,31(4)	C2–Mn–C3	178,7(3)
Rh–S–Mn	76,57(4)	Mn–C1–O1	176,6(5)
Rh–C2–Mn	90,3(3)	Mn–C2–O2	150,4(5)
S–Mn–P3	90,81(6)	Rh–C2–O2	119,2(4)
S–Mn–P4	84,11(5)	Mn–C3–S5	178,0(6)
S–Mn–C1	171,8(2)	Rh–C4–O4	178,0(5)

Liganden bewerkstelligt. Die kaum verzerrte quadratisch pyramidale Umgebung des Rhodiumatoms wird durch die beiden nicht mehr exakt transaxialen, sondern abgewinkelten Phosphanliganden ($\text{P1–Rh–P2} = 159,1^\circ$), die terminale CO-Gruppe, die Schwefel-Brücke und den semi-verbrückenden CO-Liganden, der die Pyramiden Spitze bildet, erreicht. Die vier CO-Gruppen, der Schwefel-Ligand und die beiden Metallzentren liegen nahezu in einer Ebene, von den vier Phosphor-Atomen der dppm-Liganden liegen nur die Mangan-ständigen in einer Ebene senkrecht dazu; die Rhodium-ständigen Phosphor-Atome differieren um 10° . Der terminale CO-Ligand am Rhodium und die Schwefel-Brücke sind nahezu transständig angeordnet ($\text{S–Rh–C4} = 169,3^\circ$). Auffallend an der Struktur ist, daß einerseits eine im Edukt **1** an das Mangan terminal gebundene CO-Gruppe durch die Schwefel-Addition halbverbrückend wird ($\text{Rh–C–O} = 119^\circ$, $\text{Mn–C–O} = 150,4^\circ$, $\text{Rh–C} = 221$ pm, $\text{Mn–C} = 197$ pm) und andererseits eine sehr unsymmetrische Schwefelbrücke vorliegt, wobei der Rh–S-Abstand mit 234 pm deutlich kürzer als der Mn–S-Abstand mit 244 pm ist. Außerdem findet eine Aufweitung des Mn–Rh-Abstandes um 12 pm von 284 pm auf 296 pm statt, der aber noch im Bereich einer Rh–Mn-Wechselwirkung liegt. Durch die Schwefel-Addition erhöht sich sowohl am Rhodium- wie auch am Mangan-Zentrum die Koordinationszahl; au-

ßerdem erreichen wegen der CO-Brücke und der schwachen Rh–Mn-Metallbindung beide Metalle die stabile 18-Elektronenkonfiguration. Die halbverbrückende CO-Gruppe überträgt ihre Elektronen weitgehend auf das Manganzentrum, während das Rhodiumzentrum wegen des größeren Abstandes weniger beeinflusst wird; der Schwefel-Brückenligand verhält sich genau umgekehrt und überträgt seine Elektronen hauptsächlich auf das Rhodium. Mit der Mn–Rh-Wechselwirkung, dem S- und CO-Brückenliganden handelt es sich um ein System von 6 Elektronen, das sich über diese 4 Atome und Bindungen so verteilt, daß beide Metallzentren ihre stabilste geometrische und elektronische Umgebung erhalten. Aus Analogiegründen sollte man für den SO_2 -verbrückten Komplex **3** [11] sowie den Komplex **4** eine ähnliche Struktur annehmen, wobei S und SO_2 jeweils als Brückenliganden fungieren und eine CO-Gruppe halbverbrückend ist. Die $\nu(\text{CO})$ -Bande für die halbverbrückende CO-Gruppe liegt mit 1848 (**3** [11]) bzw. 1865 (**4**) cm^{-1} um 100 cm^{-1} höher als in **2**, aber auch im strukturell abgesicherten Komplex $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{dppm})_2(\mu\text{-SO}_2)\text{RhCl}]$ [11] liegt die halbverbrückende $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1831 cm^{-1} . Komplex **5** sollte dagegen wie die vergleichbaren homobimetallischen Komplexe $[\text{M}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SO}_2)(\text{dppm})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) [9, 11] keine halbverbrückende CO-Gruppe, sondern ausschließlich drei terminale CO-Liganden, eine S- und eine SO_2 -Brücke besitzen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter Argon als Schutzgas durchgeführt, die Lösungsmittel getrocknet und Ar-gesättigt werden. $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})]$ (**1**) [18] und $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2(\mu\text{-SO}_2)\text{Rh}(\text{CO})]$ (**3**) [11] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die spektroskopischen und analytischen Messungen erfolgten an folgenden Geräten: $^1\text{H-NMR}$: Bruker WP 250 (Meßfrequenz 250 MHz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32,9 MHz; ext. Standard 85-proz. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Aceton-d}_6$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 250 und Bruker WP 400 (Meßfrequenz 62,7 bzw. 100,6 MHz); MS: Varian MAT 711 A; IR: Bruker IFS 48 mit Rechner Aspect 1000; Elementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo-Erba, Modell 1104; Kristallstruktur: Automatisiertes Einkristalldiffraktometer CAD4 der

Fa. Enraf-Nonius, Delft (Graphitmonochromator, Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 71,073$ pm).

1. *Bis[μ -bis(diphenylphosphino)methan-*P,P'*-tricarboxyl]carbonylrhodium(0)](μ -schwefel)-mangan(0) (2)*

100 mg (0,1 mmol) **1** werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und 5 min mit einem schwachen H₂S-Strom behandelt. Innerhalb von 30 min verfärbt sich die Lösung unter Rühren von orangegelb nach rot. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen i. Vak. wird **2** als roter Feststoff erhalten. Ausbeute 101 mg (100%), Zers.-P. 162 °C.

C₅₄H₄₄MnO₄P₄RhS (1070,0)

Ber. C 59,44 H 4,11 S 3,00,

Gef. C 58,52 H 4,37 S 3,46.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta_{\text{phenyl}} = 8,2\text{--}7,2$ (m, 40 H); $\delta_{\text{methan}} = 3,3$ (m, 2 H), 2,9 (m, 2 H). ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂, -30 °C): $\delta_{\text{A}} = 68,2$ (m); $\delta_{\text{B}} = 29,3$ (dm); $J_{\text{AA}'} = 77$ Hz; $J_{\text{AB}} = 105$ Hz; $J_{\text{AB}'} = 24$ Hz; $J_{\text{AX}} = 0$ Hz; $J_{\text{BB}'} = 446$ Hz; $J_{\text{BX}} = 123$ Hz.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta_{\text{CO}} = 237,0$ (t, N = $J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}'} = 45$ Hz), 223,6 (t, N = 45 Hz), 219,9 (t, N = 45 Hz), 190,9 (dt, N = 45 Hz; $J_{\text{RhC}} = 68$ Hz); $\delta_{\text{ipso}} = 139,7$ (t, N = 30 Hz), 137,4 (t, N = 30 Hz), 136,0 (t, N = 30 Hz), 132,6 (t, N = 30 Hz); $\delta_{\text{ortho}} = 134,7$ (t, N = 13 Hz), 133,4 (t, N = 11 Hz), 132,6 (t, N = 11 Hz), 130,9 (t, N = 13 Hz); $\delta_{\text{meta}} = 128,1$ (s), 128,0 (s), 127,9 (s), 127,8 (s); $\delta_{\text{para}} = 130,1$ (s), 129,6 (s), 129,0 (s), 128,2 (s); $\delta_{\text{methan}} = 37,7$ (q, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz).

IR (KBr): 1937 (s); 1866 (s); 1845 (s); 1757 (s).

FAB-MS (*m/z*): 1039 [M-S]⁺; 955 [M-3CO-S]⁺; 927 [M-4CO-S]⁺.

2. *Bis[μ -bis(diphenylphosphino)methan-*P,P'*-tricarboxyl]chlororhodium(I)](μ -schwefel)-mangan(0)-chlorid (4)*

100 mg (0,093 mmol) **2** werden in 4 ml CH₂Cl₂ gelöst. Danach gibt man entweder 35 mg (0,134 mmol) mCPBS zu und rührt 3 d oder man läßt 1 d unter CO-Atmosphäre rühren, bis sich **2** vollständig umgesetzt hat und nur noch **4** vorhanden ist (³¹P{¹H}-NMR-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird vollständig i. Vak. entfernt, wobei **4** als orangebraunes Pulver isoliert wird. Ausb. 100 mg (100%); Zers.-P. 210 °C.

C₅₃H₄₄Cl₂MnO₃P₄RhS (1113,0)

Ber. C 57,14 H 3,95 S 2,88,

Gef. C 56,47 H 4,41 S 3,36.

³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂, -30 °C): $\delta_{\text{A}} = 56,2$ (m); $\delta_{\text{B}} = 24,4$ (dm); N = $J_{\text{AB}} + J_{\text{AB}'} = 63$ Hz; $J_{\text{BX}} = 133$ Hz.

IR (KBr): 2008 (m); 1962 (s); 1865 (m).

FAB-MS (*m/z*): 1043 [M-Cl]⁺, 961 [M-3CO-S]⁺, 927 [M-3CO-Cl-S]⁺.

3. *Bis[μ -bis(diphenylphosphino)methan-*P,P'*-dicarbonyl]carbonylrhodium(0)](μ -schwefel)-(μ -schwefeldioxid)mangan(0) (5)*

Durch eine Lösung von 100 mg (0,093 mmol) **2** in 4 ml Dichlormethan wird 1 min ein schwacher SO₂-Strom geleitet; sie verfärbt sich sofort tiefrot und kann für spektroskopische Untersuchungen direkt verwendet werden. Als Feststoff läßt sich der dunkelrote Komplex nur durch vollständiges Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen i. Vak. erhalten. Ausb. 103 mg (100%), Zers.-P. 144 °C.

C₅₃H₄₄MnO₅P₄RhS₂ (1106,0)

Ber. C 57,50 H 3,98 S 5,79,

Gef. C 57,01 H 3,54 S 5,99.

³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂, -30 °C): $\delta_{\text{A}} = 41,6$ (m); $\delta_{\text{B}} = 18,6$ (dm); N = $J_{\text{AB}} + J_{\text{AB}'} = 27$ Hz; $J_{\text{BX}} = 130$ Hz.

IR (KBr): 2010 (m); 1940 (s); 1890 (m); 1189 (m); 1049 (s).

FAB-MS (*m/z*): 958 [M-3CO-SO₂]⁺.

4. *Kristallstruktur von 2 · CH₂Cl₂*

Einkristalle wurden bei 25 °C aus einer CH₂Cl₂-Lösung von **2**, überschichtet mit Diisopropylether, erhalten und auf dem Gerät CAD4 bei -50 °C vermessen. Tab. III enthält die Kristalldaten und Meßbedingungen, Tab. IV die Lageparameter. Die Lage der Rh-, Mn-, P- und S-Atome wurde mit Direkten Methoden ermittelt [19], die Positionen der anderen Atome (außer Wasserstoffatomen und Lösungsmittelmolekülen) mittels Differenz-fouriersynthese [20]. Die Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren [21] führte zu einem *R*-Wert von 0,048.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, e.V., Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG sind wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet; Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung des Diffraktometers. O. H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Formel $\text{C}_{55}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{MnO}_4\text{P}_4\text{SRh}$	Formeleinheiten $Z = 4$
Molmasse 1155,69	Dichte $d_{\text{ber.}} = 1,497 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem monoklin	Gesamtzahl der Reflexe 10726
Raumgruppe $\text{P}2_1/n$	symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ 6401
Gitterkonstanten	Verfeinerte Parameter 613
$a = 1232,6(3) \text{ pm}$	Meßbereich $\theta = 4\text{--}26^\circ$
$b = 2558,8(4) \text{ pm}$	Absorptionskoeffizient $8,64 \text{ cm}^{-1}$
$c = 1640,8(2) \text{ pm}$	$R = 0,048$
$\alpha = 90^\circ$	$R_w = 0,057$
$\beta = 97,74(2)^\circ$	Meßtemperatur $-50 \text{ }^\circ\text{C}$
$\gamma = 90^\circ$	
$V = 5128,0 \times 10^6 \text{ pm}^3$	

Tab. III. Kristall- und Meßdaten von $2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2^*$.Tab. IV. Lageparameter und Temperaturparameter B_{eq} bzw. B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome in $2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. $B_{\text{eq}} = 4/3[\text{B}_{11}a^2 + \text{B}_{22}b^2 + \text{B}_{33}c^2 + \text{B}_{12}ab \cos\gamma + \text{B}_{13}ac \cos\beta + \text{B}_{23}bc \cos\alpha]$.

Atom	x	y	z	B
Rh	0,19114(3)	0,12318(2)	0,38958(3)	1,442(7)
Mn	0,36806(6)	0,14424(3)	0,28832(5)	1,41(1)
Cl1	0,2316(4)	0,4129(2)	0,5023(3)	12,1(1)
Cl2	0,4290(3)	0,4416(2)	0,4390(3)	10,0(1)
S	0,1696(1)	0,15097(6)	0,25260(8)	1,83(3)
P1	0,1481(1)	0,04456(6)	0,32757(9)	1,54(2)
P2	0,1733(1)	0,20997(6)	0,42602(9)	1,60(3)
P3	0,3755(1)	0,22708(6)	0,34193(9)	1,64(3)
P4	0,3449(1)	0,06363(6)	0,22792(9)	1,64(3)
O1	0,6073(3)	0,1413(2)	0,3031(3)	3,1(1)
O2	0,4159(3)	0,0897(2)	0,4532(3)	2,61(9)
O3	0,3721(5)	0,1923(2)	0,1243(3)	3,8(1)
O4	0,1714(4)	0,0829(2)	0,5586(3)	3,02(9)
C1	0,5129(5)	0,1415(2)	0,2993(4)	1,9(1)
C2	0,3694(4)	0,1111(2)	0,3965(3)	1,7(1)
C3	0,3685(5)	0,1736(3)	0,1873(4)	2,2(1)
C4	0,1804(4)	0,0989(2)	0,4948(4)	1,8(1)
C5	0,354(1)	0,4440(7)	0,5242(9)	10,0(4)
C11	0,2165(4)	0,0276(2)	0,2382(3)	1,9(1)
C12	0,2425(5)	0,2543(2)	0,3617(4)	2,0(1)
C111	0,0041(4)	0,0348(2)	0,2862(3)	1,8(1)
C112	-0,0297(5)	-0,0146(3)	0,2580(4)	2,8(1)
C113	-0,1403(6)	-0,0229(3)	0,2264(5)	3,7(2)
C114	-0,2122(6)	0,0187(4)	0,2230(5)	3,9(2)
C115	-0,1798(6)	0,0675(4)	0,2503(5)	3,8(2)
C116	-0,0685(5)	0,0762(3)	0,2826(4)	2,8(1)
C121	0,1778(4)	-0,0107(2)	0,3973(3)	1,6(1)
C122	0,2850(5)	-0,0295(3)	0,4143(4)	2,3(1)
C123	0,3124(5)	-0,0661(3)	0,4762(5)	3,0(1)
C124	0,2327(6)	-0,0840(3)	0,5225(4)	3,1(1)
C125	0,1268(6)	-0,0655(3)	0,5060(4)	2,8(1)
C126	0,0993(5)	-0,0290(3)	0,4442(4)	2,2(1)
C211	0,2231(5)	0,2317(2)	0,5298(4)	2,1(1)
C212	0,1804(7)	0,2771(3)	0,5624(5)	3,6(2)
C213	0,2275(8)	0,2954(3)	0,6397(5)	4,5(2)
C214	0,3163(8)	0,2699(3)	0,6838(5)	4,3(2)
C215	0,3558(6)	0,2245(3)	0,6523(5)	3,6(2)
C216	0,3105(5)	0,2057(3)	0,5760(4)	2,5(1)
C221	0,0320(4)	0,2333(2)	0,4140(4)	2,1(1)
C222	-0,0038(5)	0,2772(3)	0,3716(4)	3,2(1)
C223	-0,1123(6)	0,2946(3)	0,3715(4)	3,8(2)

Tab. IV (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	B
C224	-0,1812(5)	0,2678(3)	0,4141(5)	3,7(2)
C225	-0,1458(6)	0,2236(4)	0,4574(6)	5,1(2)
C226	-0,0393(6)	0,2058(3)	0,4563(6)	4,5(2)
C311	0,4665(5)	0,2411(3)	0,4373(4)	2,1(1)
C312	0,4686(6)	0,2902(3)	0,4727(5)	3,2(1)
C313	0,5364(6)	0,3009(3)	0,5464(5)	4,0(2)
C314	0,6043(6)	0,2622(3)	0,5844(5)	3,7(2)
C315	0,6050(5)	0,2131(3)	0,5482(4)	3,1(1)
C316	0,5373(5)	0,2024(3)	0,4749(4)	2,3(1)
C321	0,4214(5)	0,2774(2)	0,2756(4)	2,0(1)
C322	0,5327(5)	0,2782(3)	0,2663(5)	3,1(1)
C323	0,5705(6)	0,3150(3)	0,2140(3)	3,7(1)
C324	0,5021(6)	0,3506(3)	0,1724(5)	3,5(1)
C325	0,3902(6)	0,3497(3)	0,1805(5)	3,6(1)
C326	0,3519(5)	0,3133(3)	0,2320(4)	2,9(1)
C411	0,4455(5)	0,0113(2)	0,2552(4)	2,0(1)
C412	0,5275(5)	0,0168(3)	0,3225(4)	2,5(1)
C413	0,5953(6)	-0,0264(3)	0,3474(5)	3,2(1)
C414	0,5830(6)	-0,0728(3)	0,3060(5)	3,9(2)
C415	0,5019(6)	-0,0782(3)	0,2376(5)	3,8(2)
C416	0,4332(6)	-0,0365(3)	0,2135(4)	2,8(1)
C421	0,3392(4)	0,0658(2)	0,1155(3)	1,9(1)
C422	0,2446(5)	0,0813(3)	0,0667(4)	2,9(1)
C423	0,2404(6)	0,0875(4)	-0,0178(4)	3,9(2)
C424	0,3348(7)	0,0768(4)	-0,0540(4)	4,0(2)
C425	0,4300(7)	0,0626(3)	-0,0058(4)	3,9(2)
C426	0,4335(6)	0,0574(3)	0,0791(4)	3,2(1)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55876, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] A. Neher, O. Heyke und I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **578**, 185 (1989).
- [2] C. P. Kubiak und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **19**, 2726 (1980).
- [3] C. P. Kubiak, C. Woodcock und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **19**, 2733 (1980).
- [4] M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt und K. R. Seddon, *Inorg. Chem.* **18**, 2809 (1979).
- [5] S. Muralidhan, J. H. Espenson und S. A. Ross, *Inorg. Chem.* **25**, 2557 (1986).
- [6] A. L. Balch, L. S. Benner und M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **18**, 2991 (1979).
- [7] G. Besenyi, G. L. Lee, J. Gulinski, S. J. Rettig, B. R. James, D. A. Nelson und M. L. Lilga, *Inorg. Chem.* **26**, 3622 (1987).
- [8] A. Neher und I.-P. Lorenz, *Angew. Chem.* **101**, 1389 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1341 (1989).
- [9] O. Heyke, Dissertation, Tübingen (1991).
- [10] D. M. Antonelli und M. Cowie, *Inorg. Chem.* **29**, 3339 (1990).
- [11] O. Heyke, W. Hiller und I.-P. Lorenz, *Chem. Ber.* **124**, 2217 (1991).
- [12] A. F. Barnabas, D. Sallin und B. R. James, *Can. J. Chem.* **67**, 2009 (1987).
- [13] I.-P. Lorenz und J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch.* **39b**, 403 (1984).
- [14] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und M. Conrad, *J. Organomet. Chem.* **316**, 121 (1986).
- [15] W. A. Schenk und G. H. J. Hilpert, *Chem. Ber.* **124**, 427 (1991).
- [16] J. T. Magee und A. R. Sanger, *Inorg. Chem.* **18**, 2060 (1960).
- [17] R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody und P. G. Eller, *Structure Bond.* **46**, 47 (1981).
- [18] D. M. Antonelli und M. Cowie, *Organometallics* **6**, 1818 (1990).
- [19] SHELXS-86, Fortran Program for Crystal Structure Determination, G. M. Sheldrick, Göttingen (1986).
- [20] B. A. Frenz und Fa. Enraf-Nonius (1978). The Enraf-Nonius CAD4-SDP-a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination. In *Computing in Crystallography*, edited by H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. Koningsveld, G. C. Bassi Delft University Press. VAX-SDP Version 3.0 (1986).
- [21] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A 39**, 158 (1983).