

[Mn(SPh)Cl₃]²⁻, [Mn(SPh)₃Cl]²⁻, [Mn₂(SPh)₆]²⁻ und [Mn₄(SPh)₆Br₄]²⁻: Synthese, Struktur und ausgewählte Eigenschaften einiger neuer Chalkogenolatkomplexe des zweiwertigen Mangans

[Mn(SPh)Cl₃]²⁻, [Mn(SPh)₃Cl]²⁻, [Mn₂(SPh)₆]²⁻ and [Mn₄(SPh)₆Br₄]²⁻:

Synthesis, Structure and Selected Properties of Some New

Chalkogenolate Complexes of Divalent Manganese

Hans-Oscar Stephan^a, Klaus Griesar^b, Wolfgang Haase^b, Gerald Henkel^{a,*}

^a Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

^b Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstraße 20, D-64287 Darmstadt

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1620–1632 (1994); eingegangen am 6. Juli 1994

Transition-Metal Chalcogen Complexes, Manganese Thiolates, Synthesis, X-Ray, Magnetic Properties

[Me₄N]₂[Mn(SPh)Cl₃] (**1**) was obtained by reaction of MnCl₂·4H₂O with one equivalent of NaSPh from methanolic solutions in the presence of [Me₄N]Cl. Under similar conditions the compound [Et₄N]₂[Mn(SPh)₃Cl] (**2**) was isolated using [Et₄N]⁺ cations. Crystal data: **1**: *a* = 9.425(3), *b* = 11.903(3), *c* = 19.073(4) Å, space group P2₁cn, *Z* = 4; **2**: *a* = 14.420(7), *b* = 13.834(8), *c* = 17.918(10) Å, β = 90.69(4)°, space group P2₁/c, *Z* = 4. The structures were refined to *R* = 0.0839 (**1**) and 0.0328 (**2**), respectively. Besides the dianion [Mn(SPh)₃Cl]²⁻ (**6**), crystals of **2** contain traces of [Mn(SPh)₂Cl₂]²⁻ (**7**) distributed over 3.8% of the anion positions. The existence of [Mn(SPh)Cl₃]²⁻ (**5**), **6** and **7** under similar conditions is interpreted in terms of ligand exchange solution equilibria. Within these mononuclear anions, the central metal/sulfur/halide cores show distorted tetrahedral stereochemistries. The reaction of MnCl₂ with NaSPh (molar ratio 1:3) in hot mixtures of acetonitrile and DMF leads to [Mn₂(SPh)₆]²⁻ (**8**), which can be isolated as crystalline [Ph₄P]₂[Mn₂(SPh)₆] (**3**) with *a* = 13.383(2), *b* = 13.565(2), *c* = 20.438(4) Å, β = 106.41(1)°, space group P2₁/c, *Z* = 2. The final refinement converged to *R* = 0.0380. **8** consists of two edge-sharing MnS₄ tetrahedra showing structural similarities with other tetrahedral complexes of the type [M₂(SR)₆]²⁻. According to magnetochemical studies, the manganese atoms are antiferromagnetically coupled with *J* = -18.6(2) cm⁻¹. Reaction of 3:2:1 molar ratio mixtures of NaSPh/MnBr₂/[Et₄N]Br in hot acetonitrile leads to [Et₄N]₂[Mn₄(SPh)₆Br₄] (**4**) which crystallizes with *a* = 14.109(3), *b* = 27.556(5), *c* = 16.194(4) Å, β = 95.35(2)°, space group P2₁/n, *Z* = 4. The structure was refined to *R* = 0.0583. This compound is also available by reaction of [Et₄N]₂[Mn(SPh)₄] with MnBr₂ in a molar ratio of 3:5. The anion [Mn₄(SPh)₆Br₄]²⁻ (**9**) contains a central {Mn₄S₆Br₄} core which exhibits an adamantane-like structure: A Mn₄ tetrahedron is inscribed into a S₆ octahedron with the S atoms bridging the edges of the Mn₄ tetrahedron. Terminally bonded Br atoms complete the tetrahedral coordination spheres of the manganese atoms and thus form an outer Br₄ tetrahedron. As a result, the symmetry of the central core comes close to T_d. The observed distortion is attributed to intramolecular repulsions of the organic residues. Selected properties of compounds **1–4** are reported.

Einleitung

Übergangsmetallkomplexe mit Thiolatliganden werden seit einiger Zeit aufgrund ihrer Bedeutung als Modellverbindungen für die aktiven Zentren verschiedener Metalloproteine intensiv untersucht

[1]. Neben einkernigen Komplexen der Zusammensetzung [M(SR)₄]²⁻ [2] sind auch mehrkernige Verbindungen beschrieben worden, in denen tetraedrische MS₄-Einheiten in verschiedener Weise miteinander verknüpft sind. So erfolgt die Verknüpfung in zweikernigen Komplexen der Zusammensetzung [M₂(SR)₆]²⁻ [3] über eine gemeinsame Kante, in den adamantanartig aufgebauten Verbindungen der Formel [M₄(SR)₁₀]²⁻ dagegen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Henkel.

über gemeinsame Ecken [4]. Zudem wurde kürzlich auch von zweikernigen Verbindungen der Zusammensetzung $[M_2(SR)_5]^-$ berichtet [5], in denen das Prinzip der Flächenverknüpfung angetroffen wird. In diesen Komplexen werden die Metallatome durch drei (μ_2-SR) -Funktionen verbrückt, woraus ungewöhnlich kurze Metall–Metall-Abstände resultieren. Ecken- und kantenverknüpfte MS_4 -Tetraeder finden sich auch in Komplexen mit gemischten Chalkogenid-Chalkogenolat-Ligandensphären wie $[Fe_2S_2(SR)_4]^{2-}$ [6], $[Fe_3S_4(SR)_4]^{3-}$ [2g, 3h], $[Fe_4S_6(SR)_4]^{4-}$ [7], $[Fe_6S_9(SR)_2]^{4-}$ [8], $[Co_8S_6(SR)_8]^{4-}$ [9], $[Zn_{10}S_4(SR)_{16}]^{4-}$ [10] und $[M_4X_4(YR)_4]^{n-}$ ($M = Fe$; $X, Y = S$; $n = 1$; $M = Fe$; $X, Y = S, Se, Te$; $n = 2, 3$; $M = Mn$; $X, Y = Te$; $n = 4$) [11].

Die Koordinationschemie des zweiwertigen Mangans mit einfachen Arethiolatliganden ist bisher nur wenig untersucht worden. Neben einkernigen Komplexen der Zusammensetzung $[Mn(SR)_4]^{2-}$ ($R = Ph, 2-Ph-C_6H_4$) [2a–d, 22] und $[Mn(SPh)_3X]^{2-}$ ($X = Br, Cl$) [12] mit gemischten Halogenid-Thiolat-Ligandensphären ist lediglich das adamantanartig aufgebaute $[Mn_4(SPh)_{10}]^{2-}$ -Anion [2c] bekannt. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und ausgewählte Eigenschaften folgender neuer Thiophenolatokomplexe des zweiwertigen Mangans:

$[Me_4N]_2[Mn(SPh)Cl_3]$	1	$[Mn(SPh)Cl_3]^{2-}$	5
$[Et_4N]_2[Mn(SPh)_3Cl]$	2	$[Mn(SPh)_3Cl]^{2-}$	6
$[Ph_4P]_2[Mn_2(SPh)_6]$	3	$[Mn(SPh)_2Cl_2]^{2-}$	7
$[Et_4N]_2[Mn_4(SPh)_6Br_4]$	4	$[Mn_2(SPh)_6]^{2-}$	8
		$[Mn_4(SPh)_6Br_4]^{2-}$	9

Experimenteller Teil

Darstellung

Sämtliche Arbeiten wurden in Handschuhkästen oder geschlossenen Glasapparaturen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert und entgast. HSPH, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $[Me_4N]Cl$, $[Et_4N]Br$ und $[Ph_4P]Br$ sind Handelsprodukte und wurden wie bezogen eingesetzt. Die Darstellung von $MnCl_2$ erfolgte durch Trocknung von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ bei 130 °C im Vakuum. Durch Reaktion von $MnCO_3$ mit 48-proz. HBr-Lösung wurde eine $MnBr_2$ -Lösung dargestellt, aus der durch vollständiges Trocknen mit einem Oberflächenstrahler $MnBr_2$ isoliert worden ist. NaSPh

wurde durch Reaktion von HSPH mit Natrium in THF erhalten.

$[Me_4N]_2[Mn(SPh)Cl_3]$ (**1**)

1,32 g (10 mmol) NaSPh und 2,19 g (20 mmol) $[Me_4N]Cl$ werden in 20 ml MeOH gelöst und 30 min gerührt. Anschließend wird von ausgefallenem NaCl abfiltriert. Diese Lösung wird innerhalb von 30 min zu einer Lösung aus 1,97 g (10 mmol) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in 12 ml MeOH getropft. Während des Zutropfens fällt bereits ein hellgelber, mikrokristalliner Niederschlag aus, der vermutlich überwiegend aus **1** besteht. Nachdem noch ca. 12 h gerührt wurde, wird filtriert. Das Filtrat wird bei 5 °C aufbewahrt. Nach einigen Tagen bilden sich blaßgelbe Kristalle (680 mg, 16%).

Elementaranalyse für $C_{14}H_{29}Cl_3MnN_2S$

Gef. C 39,65 H 6,51 N 6,10%,

Ber. C 40,16 H 6,93 N 6,69%.

Absorptionsspektrum (Acetonitril): $\lambda_{max} = 450$ nm ($\epsilon_M = 2$), 400 (sh, 20).

$[Et_4N]_2[Mn(SPh)_3Cl]$ (**2**)

32,0 g (70 mmol) $[Et_4N]_2[MnCl_4]$ [13] werden in 105 ml MeOH suspendiert. Anschließend wird über einen Zeitraum von 1 h eine Lösung von 9,24 g (70 mmol) NaSPh in 105 ml MeOH zugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbt sich dabei von gelb nach blaß-rosa. Es wird über Nacht gerührt und von wenig ausgefallenem NaCl abfiltriert. Das Produkt kristallisiert nach einigen Wochen bei 5 °C in Form blaß-gelb-rosa gefärbter Kristalle aus. Ausbeute (bezogen auf NaSPh): 6,55 g (41%).

Elementaranalyse für $C_{34}H_{55}ClMnN_2S_3$

Gef. C 59,38 H 8,13 N 4,12 S 13,91%,

Ber. C 60,20 H 8,17 N 4,13 S 14,18%.

Absorptionsspektrum (Acetonitril): $\lambda_{max} = 460$ nm (sh, $\epsilon_M = 5$), 410 (sh, 10).

$[Ph_4P]_2[Mn_2(SPh)_6]$ (**3**)

5,0 g (40 mmol) $MnCl_2$ gelöst in 120 ml MeCN und 40 ml DMF werden unter Rühren mit 15,8 g (120 mmol) NaSPh versetzt. Die Lösung färbt sich gelb-braun und wird 45 min gerührt. Nach Zugabe von 16,8 g (40 mmol) $[Ph_4P]Br$ wird 3 d gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und vollständig eingeeengt. Das hellgelbe Rohprodukt wird in 100 ml siedendem MeCN gelöst, wobei die Lösung eine rote Färbung annimmt. Anschließend wird filtriert und das dunkelrote Produkt bei 5 °C auskristallisiert. Ausbeute: 11,3 g (39%).

Elementaranalyse für $C_{84}H_{70}Mn_2P_2S_6$

Gef. C 68,49 H 4,75%,

Ber. C 69,91 H 4,85%.

Absorptionsspektrum (Acetonitril): $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$ ($\epsilon_M = 8$).

$[Et_4N]_2[Mn_4(SPh)_6Br_4]$ (**4**)

Methode a: 2,14 g $MnBr_2$ (10 mmol) werden in 40 ml MeCN in der Siedehitze gelöst und mit einer Suspension aus 1,98 g NaSPh (15 mmol) und 1,05 g $[Et_4N]Br$ (5 mmol) in 30 ml MeCN, die zuvor 2 h gerührt wurde, versetzt. Die Mischung wird für ca. 10 min aufgekocht, anschließend filtriert und auf 10–15 ml eingengt, wobei etwa 1 g $[Et_4N]_2[MnBr_4]$ (1,6 mmol) isoliert wird. Das Filtrat wird mit Diethylether überschichtet. Nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation des orangefarbenen Produktes neben grünlichem $[Et_4N]_2[MnBr_4]$. Die Produkte werden nach einer Woche mechanisch voneinander getrennt. Ausbeute: 840 mg (23%); (bezogen auf $[Et_4N]^+$ -Kationen: 64%).

Methode b: 368 mg $MnBr_2$ (1,72 mmol) werden in 10 ml heißem MeCN gelöst. Anschließend werden 10 ml einer Lösung aus 775 mg $[Et_4N]_2[Mn(SPh)_4]$ (1,03 mmol) [2c, 2d] in MeCN zugetropft. Dabei entsteht eine klare, orangefarbene Reaktionslösung, die 5 min gekocht und anschließend auf ca. 3 ml eingengt wird. Das Produkt kann durch Überschichtung mit Diethylether nach 5–7 Tagen auskristallisiert werden. Als Nebenprodukte entsteht ebenfalls $[Et_4N]_2[MnBr_4]$. Ausbeute: 400 mg (40%).

Elementaranalysen für $C_{52}H_{70}Br_4Mn_4N_2S_6$

Gef. C 41,79 H 4,91 N 2,58 S 12,80%,

Ber. C 42,93 H 4,85 N 1,93 S 13,22%.

Absorptionsspektrum (Acetonitril): $\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$ ($\epsilon_M = 32$).

Röntgenstrukturanalyse

Datensammlung und Datenreduktion

Meßkristalle von **1**, **2**, **3** und **4** für die Röntgenstrukturanalyse wurden direkt aus den Reaktionslösungen entnommen oder durch Umkristallisation erhalten. Sie wurden mit Silikonfett auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt und unter Verwendung einer modifizierten Siemens-LT2-Tief-temperaturanlage in einem Strom von kaltem Stickstoff auf ungefähr 150 K gekühlt. Die Intensitätsmessungen wurden mit einem Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler) nach der

ω -Scan-Methode durchgeführt. Die Gitterkonstanten und ihre Standardabweichungen wurden durch Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen der Diffraktometerkoordinaten von 18 zentrierten Reflexen im Bereich von $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ermittelt. Die Intensitäten von zwei Referenzreflexen, die periodisch gemessen wurden, zeigten wie auch die Intensitätsprofile der übrigen Reflexe stabile Meßbedingungen an. Die gemessenen Nettointensitäten I wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu Strukturamplituden $|F_o|$ reduziert. Bei den Verbindungen **1–4** wurden empirische Absorptionskorrekturen (ψ -Scans) durchgeführt. Der Standardfehler von $|F_o|$ wurde nach $\sigma(F_o) = \sigma(I)/2|F_o|L_p$, derjenige von I nach $\sigma(I)^2 = S + (B_1 + B_2)(t_s/t_B)^2$ berechnet. Hierbei bedeuten S , B_1 und B_2 die Zählraten des Scans bzw. der Untergrundmessungen, und t_s und t_B sind die Zeiten, in denen S bzw. $(B_1 + B_2)$ gemessen wurden.

Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Alle Berechnungen wurden mit IBM-kompatiblen MS-DOS-Rechnern durchgeführt. Neben eigenen Programmen wurden Programme des SHELXTL-PLUS-Programmpakets verwendet [14]. Die Positionen der Schweratome konnten mit Hilfe direkter Methoden ermittelt werden. Alle übrigen Nicht-Wasserstoffatome wurden sukzessive durch Fouriersynthesen und anschließende Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen lokalisiert. Die Streufaktorkurven für neutrale sphärische freie (Nicht-Wasserstoffatome) bzw. gebundene (Wasserstoffatome) Atome wurden Standardquellen entnommen [15]. In den Rechnungen wurden die Beiträge der anomalen Dispersion für alle Nicht-H-Atome berücksichtigt [15]. Der Gang der individuellen Verfeinerungen wird im folgenden kurz beschrieben.

$[Me_4N]_2[Mn(SPh)Cl_3]$ (**1**)

Die Struktur wurde in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_1cn$ gelöst und verfeinert. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei Kationen und ein Komplexanion. Bei der abschließenden Verfeinerung wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop behandelt, die H-Atome wurden auf idealisierten Positionen berechnet und gruppenweise mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Das Modell konvergierte zu $R = 0,0839$ (s. Tab. I).

$[Et_4N]_2[Mn(SPh)_3Cl]$ (**2**)

Die Struktur von **2** wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und erfolgreich verfei-

Tab. I. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{SPh})\text{Cl}_3]$ (**1**), $[\text{Et}_4\text{N}_2][\text{Mn}(\text{SPh})_3\text{Cl}]$ (**2**), $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]$ (**3**) und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mn}_4(\text{SPh})_6\text{Br}_4]$ (**4**).

Verbindung	1	2	3	4
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{MnN}_2\text{S}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{ClMnN}_2\text{S}_3$	$\text{C}_{84}\text{H}_{70}\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{Br}_4\text{Mn}_4\text{N}_2\text{S}_6$
Formelgewicht	418,74	678,39	1443,57	1454,86
Kristallgröße [mm]	ca. $0,45 \times 0,40 \times 0,35$	ca. $0,32 \times 0,26 \times 0,22$	ca. $0,32 \times 0,36 \times 0,42$	ca. $0,26 \times 0,37 \times 0,32$
Meßtemperatur [K]	150	150	150	150
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{cn}$	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\text{P}2_1/\text{n}$
a [Å]	9,425(3)	14,420(7)	13,383(2)	14,109(3)
b [Å]	11,903(3)	13,834(8)	13,565(2)	27,556(5)
c [Å]	19,073(4)	17,918(10)	20,438(4)	16,194(4)
β [°]		90,69(4)	106,41(1)	95,35(2)
V [Å ³]	2140	3574	3559	6268
Z	4	4	2	4
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	1,09	0,62	0,62	3,57
D_x [g cm ⁻³]	1,300	1,261	1,347	1,542
Meßgerät	Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0,71073$ Å (MoK α))			
Meßmethode	ω -Scan	ω -Scan	ω -Scan	ω -Scan
Absorptionskorrektur	ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$
	($+h, +k, +l$)	($+h, +k, \pm l$)	($+h, +k, \pm l$)	($+h, +k, \pm l$)
Meßgeschwindigkeit [°/min ⁻¹]	6–29	3,5–29	6–29	6–29
Gewichtsschema		$w = [\sigma^2(F_o) + (0,01 \cdot F_o)^2]^{-1}$		
Zahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe	2467	7805	7767	13571
davon beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)	1855	6207	5762	8192
Zahl der Variablen	193	601	432	607
$R = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $	0,0839	0,0328	0,0380	0,0583
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0,0823	0,0375	0,0381	0,0554

nert. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält ein Anion und zwei Kationen. Im Laufe der Verfeinerungszyklen stellte sich heraus, daß in dem untersuchten Einkristall die Positionen des Komplexanions durch zwei unterschiedliche Spezies besetzt sind: Neben der Hauptkomponente $[\text{Mn}(\text{SPh})_3\text{Cl}]^{2-}$ (**6**) (96,2%) liegen noch Anionen der Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ (**7**) (3,8%) vor, die sich durch Ersatz eines der drei Thiophenolatliganden durch ein weiteres Chloridion von **6** ableiten. Mit Ausnahme dieses Chloridliganden wurden in den abschließenden Verfeinerungszyklen alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert (s. Tab. I).

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]$ (**3**)

3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome der Phenylgruppen wurden

idealisiert berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert (s. Tab. I).

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mn}_4(\text{SPh})_6\text{Br}_4]$ (**4**)

Kristalle von **4** liegen in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ vor. Die asymmetrische Einheit enthält ein Komplexanion und zwei Kationen, von denen eines fehlgeordnet ist. Die Fehlordnung konnte nicht vollständig aufgelöst werden. Die entsprechenden Atome wurden isotrop verfeinert, auf eine Berechnung der Wasserstoffatome für dieses Kation wurde verzichtet. Alle anderen Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert und die zugehörigen Wasserstoffatome berechnet ($U = 0,08$ Å²; s. Tab. I).

Weitere Details der Datensammlung und Strukturanalyse sind in Tab. I angegeben. Die endgültigen Atomkoordinaten und die Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome) sind in den Tab. II, IV, VI und VIII für die Anionen in **1–4** zusammengestellt. In den

Tab. II. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{SPh})\text{Cl}_3]^{2-}$ (ohne H-Atome)^a.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
Mn(1)	0,2523	0,2431(1)	0,3764(1)	0,025(1)
Cl(1)	0,2024(5)	0,0539(2)	0,4094(2)	0,047(1)
Cl(2)	0,1227(5)	0,2795(3)	0,2719(2)	0,046(1)
Cl(3)	0,4924(5)	0,2536(3)	0,3423(2)	0,049(1)
S(1)	0,1741(5)	0,3530(2)	0,4743(2)	0,037(1)
C(1)	0,1838(15)	0,4935(10)	0,4464(6)	0,030(4)
C(2)	0,0960(16)	0,5750(10)	0,4792(6)	0,035(4)
C(3)	0,1055(20)	0,6895(11)	0,4611(8)	0,049(5)
C(4)	0,2035(17)	0,7242(11)	0,4121(10)	0,050(5)
C(5)	0,2852(17)	0,6411(11)	0,3783(8)	0,052(5)
C(6)	0,2765(16)	0,5314(10)	0,3950(7)	0,040(4)

^a Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. III, V, VII und IX sind wichtige Abstände und Winkel aufgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse (Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, Bindungslängen und -winkel, Strukturfaktorlisten) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58711, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Andere physikalische Messungen

Alle Proben wurden unter Schutzgas hergestellt und gemessen. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer-554 aufgenommen. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten erfolgten an einem Faraday-Suszeptometer (CAHN-D 200-Mikrowaage; Leybold-Heraeus-VNK 300-Helium-Kryostat; Bruker-BE 25-Magnet; Bruker-B-Mn 200/60-Netzgerät)

Tab. III. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{SPh})\text{Cl}_3]^{2-}$.

Abstände	Winkel
Mn(1)–Cl(1) 2,386(3)	Cl(1)–Mn(1)–Cl(2) 107,0(1)
Mn(1)–Cl(2) 2,376(4)	Cl(1)–Mn(1)–Cl(3) 108,2(2)
Mn(1)–Cl(3) 2,356(4)	Cl(2)–Mn(1)–Cl(3) 104,6(2)
Mn(1)–S(1) 2,396(4)	Cl(1)–Mn(1)–S(1) 104,4(1)
	Cl(2)–Mn(1)–S(1) 113,4(1)
	Cl(3)–Mn(1)–S(1) 118,8(2)
S(1)–C(1) 1,758(12)	Mn(1)–S(1)–C(1) 105,5(4)

Tab. IV. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{SPh})_3\text{Cl}]^{2-}$ (ohne H-Atome).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
Mn	0,26941(2)	0,48529(2)	0,17446(1)	0,0224(1)
Cl	0,20535(3)	0,53220(4)	0,05637(3)	0,0317(1)
S(1)	0,14105(3)	0,51274(4)	0,25956(3)	0,0279(1)
S(2)	0,41437(3)	0,57018(3)	0,20201(3)	0,0274(1)
S(3)	0,33251(6)	0,32320(4)	0,17978(5)	0,0335(2)
Cl(2) ^a	0,298(1)	0,318(1)	0,153(1)	0,062(7)
C(1)	0,1785(1)	0,4864(1)	0,3511(1)	0,0297(6)
C(2)	0,2637(2)	0,4430(2)	0,3678(1)	0,0390(7)
C(3)	0,2896(2)	0,4234(2)	0,4410(1)	0,0486(8)
C(4)	0,2323(2)	0,4465(2)	0,4992(1)	0,0505(9)
C(5)	0,1486(2)	0,4893(2)	0,4839(1)	0,0472(8)
C(6)	0,1208(2)	0,5088(2)	0,4116(1)	0,0365(7)
C(7)	0,4006(1)	0,6934(1)	0,1795(1)	0,0227(5)
C(8)	0,4780(1)	0,7548(1)	0,1817(1)	0,0266(6)
C(9)	0,4703(2)	0,8522(2)	0,1649(1)	0,0323(6)
C(10)	0,3855(2)	0,8913(2)	0,1442(1)	0,0336(6)
C(11)	0,3084(2)	0,8317(2)	0,1417(1)	0,0318(6)
C(12)	0,3151(1)	0,7348(1)	0,1596(1)	0,0261(6)
C(13)	0,2472(1)	0,2336(2)	0,1813(1)	0,0269(6)
C(14)	0,1535(2)	0,2510(2)	0,1627(1)	0,0308(6)
C(15)	0,0897(2)	0,1766(2)	0,1650(1)	0,0364(7)
C(16)	0,1151(2)	0,0835(2)	0,1853(1)	0,0381(7)
C(17)	0,2071(2)	0,0657(2)	0,2033(1)	0,0351(7)
C(18)	0,2722(2)	0,1392(2)	0,2014(1)	0,0309(6)

^a Der Thiophenolatligand (S(3), C(13)–C(18)) ist zu 3,8% durch Chlorid ersetzt.

im Temperaturbereich von 4,2 bis 300 K. Die Auswertung der experimentell ermittelten Suszeptibilitäten erfolgte nach Abzug der diamagnetischen Korrektur ($-937 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ für **3**), welche nach der Pascalschen Inkrementmethode ermittelt wurde [16]. Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einer Standardmeßanordnung der Fa. Metrohm ausgeführt (VA-Scanner-E 612, Polarrecord-626 und VA-Stand-663), wobei Glaskohlenstoff-Elektroden für Arbeits- und Hilfselektrode eingesetzt wurden. Die Potentiale wurden

Tab. V. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{SPh})_3\text{Cl}]^{2-}$.

Abstände	Winkel
Mn–Cl 2,389(1)	Cl–Mn–S(1) 102,9(1)
Mn–S(1) 2,442(1)	Cl–Mn–S(2) 111,7(1)
Mn–S(2) 2,443(1)	Cl–Mn–S(3) 115,3(1)
Mn–S(3) 2,421(2)	S(1)–Mn–S(2) 116,9(1)
	S(1)–Mn–S(3) 114,0(1)
	S(2)–Mn–S(3) 96,7(1)
S(1)–C(1) 1,759(2)	Mn–S(1)–C(1) 108,9(1)
S(2)–C(7) 1,763(2)	Mn–S(2)–C(7) 109,0(1)
S(3)–C(13) 1,747(2)	Mn–S(3)–C(13) 113,2(1)

Tab. VI. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren des Komplexanions $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]^{2-}$ (ohne H-Atome).

Atom	x	y	z	U
Mn	0,37882(2)	0,53247(2)	0,50171(1)	0,0252(1)
S(1)	0,34416(4)	0,62936(4)	0,59079(2)	0,0363(3)
S(2)	0,22025(4)	0,51024(3)	0,41227(2)	0,0283(2)
S(3)	0,47518(4)	0,37271(3)	0,52087(2)	0,0266(2)
C(1)	0,2400(2)	0,5738(2)	0,61485(12)	0,0291(9)
C(2)	0,2587(2)	0,5277(2)	0,67797(13)	0,0418(12)
C(3)	0,1777(2)	0,4852(2)	0,69856(14)	0,0472(13)
C(4)	0,0768(2)	0,4897(2)	0,65695(14)	0,0411(13)
C(5)	0,0569(2)	0,5359(2)	0,59417(13)	0,0359(11)
C(6)	0,1377(2)	0,5766(2)	0,57296(12)	0,0307(9)
C(7)	0,2459(2)	0,4246(2)	0,35364(12)	0,0285(8)
C(8)	0,1664(2)	0,3634(2)	0,31689(14)	0,0419(13)
C(9)	0,1826(2)	0,2984(2)	0,2685(2)	0,056(2)
C(10)	0,2787(2)	0,2928(2)	0,2560(2)	0,052(2)
C(11)	0,3580(2)	0,3525(2)	0,29229(14)	0,0444(14)
C(12)	0,3423(2)	0,4180(2)	0,34012(12)	0,0357(10)
C(13)	0,5147(2)	0,3399(2)	0,60859(12)	0,0278(8)
C(14)	0,4574(2)	0,3682(2)	0,65289(13)	0,0428(13)
C(15)	0,4904(3)	0,3406(2)	0,72090(14)	0,053(2)
C(16)	0,5782(3)	0,2847(2)	0,74568(14)	0,0512(14)
C(17)	0,6347(3)	0,2555(2)	0,7021(2)	0,051(1)
C(18)	0,6029(2)	0,2828(2)	0,63385(13)	0,0377(12)

bei R.T. relativ zu einer Ag/AgCl-Elektrode (3 M KCl) gemessen. Der Grundelektrolyt bestand aus einer 0,1 M Lösung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ in Acetonitril. Das Halbstufenpotential für $\text{Cp}_2\text{Fe}^+/\text{Cp}_2\text{Fe}$ ($E_{1/2} = (E_{\text{p,a}} + E_{\text{p,c}})/2$) wurde zu 415 mV ($\Delta E_{\text{p}} = 80 \text{ mV}$; 100 mV/s) bestimmt.

Diskussion

Das Reaktionssystem $\text{Mn}^{2+}/\text{PhS}^-/\text{Hal}^-$

Aus methanolischen Reaktionslösungen, die Mn^{2+} , PhS^- und Hal^- enthalten, lassen sich in

Tab. VII. Ausgewählte Abstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^\circ$] des Komplexanions $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]^{2-}$.

Abstände		Winkel	
Mn–S(1)	2,395(1)	S(1)–Mn–S(2)	109,2(1)
Mn–S(2)	2,397(1)	S(1)–Mn–S(3)	124,0(1)
Mn–S(3)	2,496(1)	S(1)–Mn–S(3')	100,8(1)
Mn–S(3')	2,489(1)	S(2)–Mn–S(3)	108,5(1)
Mn–Mn'	3,381(1)	S(2)–Mn–S(3')	119,7(1)
		S(3')–Mn–S(3)	94,6(1)
S(1)–C(1)	1,772(3)	Mn–S(1)–C(1)	108,3(1)
S(2)–C(7)	1,771(3)	Mn–S(2)–C(7)	107,4(1)
S(3)–C(13)	1,776(2)	Mn–S(3)–C(13)	111,7(1)
		Mn–S(3)–Mn'	85,4(1)
		Mn'–S(3)–C(13)	106,9(1)

Symmetrietransformation: (') $1-x, 1-y, 1-z$.

Tab. VIII. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren des Komplexanions $[\text{Mn}_4(\text{SPh})_6\text{Br}_4]^{2-}$ (ohne H-Atome).

Atom	x	y	z	U
Mn(1)	0,00824(7)	0,15372(3)	0,75209(7)	0,0311(4)
Mn(2)	0,27145(7)	0,15164(3)	0,66916(7)	0,0346(4)
Mn(3)	0,15534(7)	0,02315(3)	0,74561(5)	0,0294(4)
Mn(4)	0,23475(7)	0,12441(3)	0,91587(5)	0,0307(4)
S(1)	0,10875(12)	0,18383(7)	0,64669(11)	0,0347(6)
S(2)	0,00249(12)	0,06582(5)	0,72369(12)	0,0333(6)
S(3)	0,08836(12)	0,17251(5)	0,88830(12)	0,0336(6)
S(4)	0,26502(13)	0,06319(7)	0,65810(11)	0,0359(6)
S(5)	0,32471(12)	0,16852(7)	0,81529(11)	0,0347(6)
S(6)	0,21221(12)	0,03721(5)	0,89016(11)	0,0318(6)
Br(1)	–0,14996(4)	0,19249(2)	0,73530(4)	0,0487(3)
Br(2)	0,37368(7)	0,18750(2)	0,56995(5)	0,0627(4)
Br(3)	0,14564(7)	–0,06448(2)	0,71435(4)	0,0538(3)
Br(4)	0,29732(4)	0,13686(2)	1,06066(4)	0,0441(3)
C(1)	0,1149(5)	0,2479(2)	0,6630(4)	0,030(3)
C(2)	0,2005(5)	0,2712(3)	0,6856(4)	0,037(3)
C(3)	0,2036(5)	0,3214(3)	0,6959(4)	0,038(3)
C(4)	0,1207(6)	0,3484(3)	0,6830(5)	0,046(3)
C(5)	0,0359(6)	0,3255(3)	0,6613(5)	0,054(4)
C(6)	0,0321(5)	0,2752(3)	0,6497(5)	0,042(3)
C(7)	–0,0814(4)	0,0379(2)	0,7844(4)	0,031(3)
C(8)	–0,0629(5)	–0,0069(3)	0,8219(5)	0,048(3)
C(9)	–0,1321(5)	–0,0294(3)	0,8647(5)	0,053(3)
C(10)	–0,2182(5)	–0,0079(3)	0,8714(5)	0,045(3)
C(11)	–0,2369(5)	0,0365(3)	0,8344(6)	0,060(4)
C(12)	–0,1693(5)	0,0591(3)	0,7909(5)	0,049(3)
C(13)	–0,0005(4)	0,1509(3)	0,9513(4)	0,033(3)
C(14)	–0,0625(5)	0,1841(3)	0,9816(4)	0,040(3)
C(15)	–0,1311(5)	0,1690(3)	1,0311(5)	0,049(3)
C(16)	–0,1390(5)	0,1209(3)	1,0510(5)	0,054(4)
C(17)	–0,0787(5)	0,0879(3)	1,0205(5)	0,049(3)
C(18)	–0,0091(5)	0,1020(3)	0,9711(5)	0,044(3)
C(19)	0,2341(7)	0,0498(3)	0,5518(5)	0,050(3)
C(20)	0,3038(8)	0,0550(4)	0,4971(6)	0,082(5)
C(21)	0,2793(14)	0,0431(5)	0,4121(8)	0,143(11)
C(22)	0,194(2)	0,0255(5)	0,3869(10)	0,180(14)
C(23)	0,1339(14)	0,0192(6)	0,4411(9)	0,207(14)
C(24)	0,1513(9)	0,0311(5)	0,5235(7)	0,133(8)
C(25)	0,4510(4)	0,1610(2)	0,8397(4)	0,033(3)
C(26)	0,4915(5)	0,1718(3)	0,9182(5)	0,042(3)
C(27)	0,5907(5)	0,1685(3)	0,9366(5)	0,051(3)
C(28)	0,6468(5)	0,1551(3)	0,8754(5)	0,055(4)
C(29)	0,6054(5)	0,1436(3)	0,7966(5)	0,049(3)
C(30)	0,5074(5)	0,1465(3)	0,7782(5)	0,041(3)
C(31)	0,3284(5)	0,0109(2)	0,8965(4)	0,034(3)
C(32)	0,3998(5)	0,0309(3)	0,8544(5)	0,052(3)
C(33)	0,4878(6)	0,0090(3)	0,8586(6)	0,072(4)
C(34)	0,5040(6)	–0,0334(3)	0,9015(7)	0,070(4)
C(35)	0,4345(7)	–0,0523(3)	0,9451(6)	0,062(4)
C(36)	0,3461(6)	–0,0311(3)	0,9421(5)	0,044(3)

Gegenwart von quartären Ammoniumionen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{R}_4\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{SPh})_{4-x}(\text{Hal})_x]$ ($x = 0-4$) isolieren [12]. Für ein $\text{PhS}^-/\text{Mn}^{2+}$ -Verhältnis von 4:1 ist $[\text{Mn}(\text{SPh})_4]^{2-}$ das einzige beobachtete Produkt. Senkt man dieses Verhältnis auf 2,5:1 ab, können sowohl $[\text{Mn}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$ als auch $[\text{Mn}(\text{SPh})_4]^{2-}$ ne-

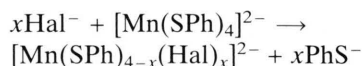
Tab. IX. Ausgewählte Abstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^\circ$] des Komplexanions $[\text{Mn}_4(\text{SPh})_6\text{Br}_4]^{2-}$.

Abstände		Winkel	
Mn(1)–S(1)	2,462(2)	S(1)–Mn(1)–S(2)	102,3(1)
Mn(1)–S(2)	2,465(2)	S(1)–Mn(1)–S(3)	107,9(1)
Mn(1)–S(3)	2,438(2)	S(1)–Mn(1)–Br(1)	110,6(1)
Mn(1)–Br(1)	2,467(1)	S(2)–Mn(1)–S(3)	112,4(1)
		S(2)–Mn(1)–Br(1)	113,0(1)
		S(3)–Mn(1)–Br(1)	110,3(1)
Mn(2)–S(1)	2,456(2)	S(1)–Mn(2)–S(4)	108,7(1)
Mn(2)–S(4)	2,445(2)	S(1)–Mn(2)–S(5)	105,8(1)
Mn(2)–S(5)	2,459(2)	S(1)–Mn(2)–Br(2)	110,8(1)
Mn(2)–Br(2)	2,464(2)	S(4)–Mn(2)–S(5)	105,4(1)
		S(4)–Mn(2)–Br(2)	111,8(1)
		S(5)–Mn(2)–Br(2)	114,0(1)
Mn(3)–S(2)	2,453(2)	S(2)–Mn(3)–S(4)	107,1(1)
Mn(3)–S(4)	2,455(2)	S(2)–Mn(3)–S(6)	105,6(1)
Mn(3)–S(6)	2,434(2)	S(2)–Mn(3)–Br(3)	114,1(1)
Mn(3)–Br(3)	2,468(1)	S(4)–Mn(3)–S(6)	108,3(1)
		S(4)–Mn(3)–Br(3)	110,3(1)
		S(6)–Mn(3)–Br(3)	111,1(1)
Mn(4)–S(3)	2,460(2)	S(3)–Mn(4)–S(5)	95,1(1)
Mn(4)–S(5)	2,475(2)	S(3)–Mn(4)–S(6)	113,8(1)
Mn(4)–S(6)	2,455(2)	S(3)–Mn(4)–Br(4)	108,6(1)
Mn(4)–Br(4)	2,451(1)	S(5)–Mn(4)–S(6)	115,8(1)
		S(5)–Mn(4)–Br(4)	113,6(1)
		S(6)–Mn(4)–Br(4)	109,2(1)
S(1)–C(1)	1,786(7)	Mn(1)–S(1)–Mn(2)	111,5(1)
		Mn(1)–S(1)–C(1)	104,7(2)
		Mn(2)–S(1)–C(1)	107,7(2)
S(2)–C(7)	1,782(7)	Mn(1)–S(2)–Mn(3)	115,5(1)
		Mn(1)–S(2)–C(7)	109,4(2)
		Mn(3)–S(2)–C(7)	109,5(2)
S(3)–C(13)	1,790(7)	Mn(1)–S(3)–Mn(4)	111,1(1)
		Mn(1)–S(3)–C(13)	98,9(2)
		Mn(4)–S(3)–C(13)	109,8(2)
S(4)–C(19)	1,775(8)	Mn(2)–S(4)–Mn(3)	115,3(1)
		Mn(2)–S(4)–C(19)	106,4(3)
		Mn(3)–S(4)–C(19)	110,8(3)
S(5)–C(25)	1,801(6)	Mn(2)–S(5)–Mn(4)	114,3(1)
		Mn(2)–S(5)–C(25)	113,4(3)
		Mn(4)–S(5)–C(25)	110,9(2)
S(6)–C(31)	1,787(7)	Mn(3)–S(6)–Mn(4)	110,2(1)
		Mn(3)–S(6)–C(31)	102,1(2)
		Mn(4)–S(6)–C(31)	106,5(2)

beneinander erhalten werden, wobei die Ausbeute an $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Mn}_4(\text{SPh})_{10}]$ mit 10% klein ist [2c]. Nach weiterer Verringerung des $\text{PhS}^-/\text{Mn}^{2+}$ -Verhältnisses auf 1:1 konnten die einkernigen Komplexe $[\text{Mn}(\text{SPh})_3\text{Br}]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{SPh})_3\text{Cl}]^{2-}$ und $[\text{Mn}(\text{SPh})_2\text{X}_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) isoliert werden, die aus methanolischer Reaktionslösung in Gegenwart von $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ bei -25°C als gemeinsames Tetraethylammoniumsalz auskristallisieren [12]. Analoge Reaktionen mit Fe^{2+} (in MeCN) und Co^{2+} (in MeOH) führten zu den mehrkernigen

Komplexen $[\text{Fe}_3(\text{SPh})_3\text{Cl}_6]^{3-}$ [17] und $[\text{Co}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_4]^{2-}$ [12].

Diese Arbeit beschreibt die Synthese von $[\text{Mn}(\text{SPh})\text{Cl}_3]^{2-}$ (**5**), $[\text{Mn}(\text{SPh})_3\text{Cl}]^{2-}$ (**6**) und $[\text{Mn}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ (**7**) aus äquimolaren Lösungen von Mn^{2+} und PhS^- in MeOH, die in Form der Komplexsalze **1** (**5**) und **2** (**6** und **7**) kristallisiert wurden. Während der präparativen Arbeiten hat sich zudem herausgestellt, daß aus diesen Reaktionslösungen unter bestimmten Bedingungen auch $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ und $[\text{Mn}(\text{SPh})_4]^{2-}$ isoliert werden können. Dieses Verhalten kann am besten durch Ligandenaustauschreaktionen beschrieben werden, die dafür sorgen, daß jede Spezies von $x = 0$ ($[\text{Mn}(\text{SPh})_4]^{2-}$) bis $x = 4$ ($[\text{MnCl}_4]^{2-}$) im Gleichgewicht vorliegt:



Dabei hängt es von den verwendeten Gegenkationen und den einzelnen Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies ab, für welches Komplexanion das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. So gelang die Isolierung von $[\text{Mn}(\text{SPh})\text{Cl}_3]^{2-}$ nur mit den Kationen $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ und $[\text{BzMe}_3\text{N}]^+$ [18], während $[\text{Mn}(\text{SPh})_3\text{Cl}]^{2-}$ ausschließlich mit $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Kationen kristallisiert werden konnte.

Aufgrund dieser Beobachtungen sollte es auch möglich sein, reine Salze des $[\text{Mn}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ -Anions darzustellen, das in Kristallen von **2** lediglich als Minderheitskomponente vorkommt.

Die Bildung von mehrkernigen Komplexen wird begünstigt, wenn man in MeCN arbeitet. Die Darstellung von $[\text{Mn}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$ in größeren Ausbeuten belegt diesen Lösungsmiteleinfluß ebenso wie die hier vorgestellten Synthesen von $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]^{2-}$ (**8**) und $[\text{Mn}_4(\text{SPh})_6\text{Br}_4]^{2-}$ (**9**). Offensichtlich bewirkt das im Vergleich zu Methanol bessere Donorlösungsmittel Acetonitril eine Gleichgewichtseinstellung in Richtung mehrkerniger, höher aggregierter Produkte, deren Bildung im allgemeinen durch eine rot-orange Farbe der Reaktionslösungen angezeigt wird. Die einkernigen Komplexe sind dagegen blaßgelb oder schwach rosa gefärbt.

Die Darstellung von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mn}_4(\text{SPh})_6\text{Br}_4]$ in reiner Form wird in beiden Fällen erschwert durch das Auftreten von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{MnBr}_4]$, das als Nebenprodukt anfällt. Es kann entweder mechanisch (Kristalle aussondern) oder chemisch durch Um-

kristallisation des Rohproduktes aus Aceton entfernt werden.

Strukturen

$[Me_4N]_2[Mn(SPh)Cl_3]$

In Kristallen von **1** liegen isolierte einkernige Komplexanionen **5** und Tetramethylammonium-Kationen vor (Abb. 1). Die Komplexanionen bestehen aus einem zentralen Manganatom, an das drei Chloridionen und ein Thiophenolatligand in verzerrt tetraedrischer Stereochemie gebunden sind. In Tab. III sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

Der Mn–S-Abstand ist mit 2,396(4) Å *ca.* 0,046 Å kürzer als die mittleren Bindungslängen im Anion $[Mn(SPh)_4]^{2-}$ (2,442 Å) [2b]. Die mittlere Mn–Cl-Bindung in **5** scheint mit 2,373 Å hingegen etwas länger zu sein als im $[MnCl_4]^{2-}$ -Anion (Mittelwert 2,365 Å [19]).

Die zentrale $MnSCl_3$ -Einheit ist charakteristisch verzerrt. Während sich die Cl–Mn–Cl-Winkel nur um wenige Grad unterscheiden (Bereich: 104,6(2)–108,2(2)°, variieren die drei S–Mn–Cl-Winkel von 104,4(1)–118,8(2)°. Dieser Effekt tritt vermutlich als Folge von Wechselwirkungen eines *ortho*-ständigen Protons mit einem Chloratom auf, denn der Phenylring ist nahezu koplanar mit der entsprechenden C–S–Cl-Fläche (Diederwinkel: 5,1°), könnte aber auch eine Folge von Packungseffekten im Kristallgitter sein.

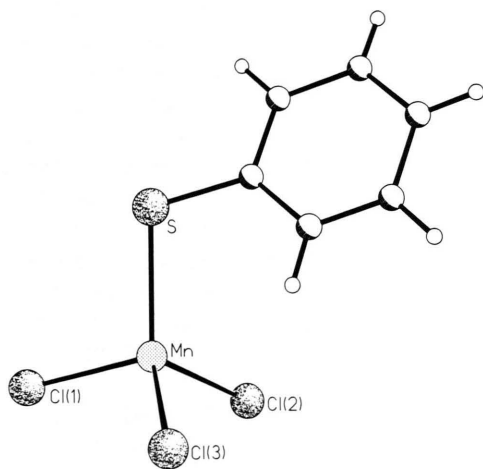


Abb. 1. Struktur des Anions $[Mn(SPh)Cl_3]^{2-}$ in Kristallen von **1**.

$[Et_4N]_2[Mn(SPh)_3Cl]$

Kristalle von $[Et_4N]_2[Mn(SPh)_3Cl]$ bestehen aus einkernigen $[Mn(SPh)_3Cl]^{2-}$ -Anionen, die durch isolierte $[Et_4N]^+$ -Kationen voneinander getrennt werden. Der anionische Teil der Struktur wird durch die Hauptkomponente $[Mn(SPh)_3Cl]^{2-}$ (**6**; 96,2%, Abb. 2a) und die Nebenkompente $[Mn(SPh)_2Cl_2]^{2-}$ (**7**; 3,8%; Abb. 2b) aufgebaut, die formal durch Substitution der Thiophenolatgruppe um S(3) durch einen Chloridliganden entsteht.

In Tab. V sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Die gemittelten Mn–S-Bindungslängen in **6** und **7** liegen mit 2,435 Å ebenso im erwarteten Bereich wie die Mn–Cl-Abstände mit 2,389(1) Å (Cl(1)) und 2,37(2) Å (Cl(2)). Die Bindungswinkel innerhalb der zentralen MnS_3Cl - bzw. MnS_2Cl_2 -Tetraeder variieren von 96,7 bis 116,9° bzw. von 100,2 bis 116,9°. Beide Anionen bestehen also aus ein-

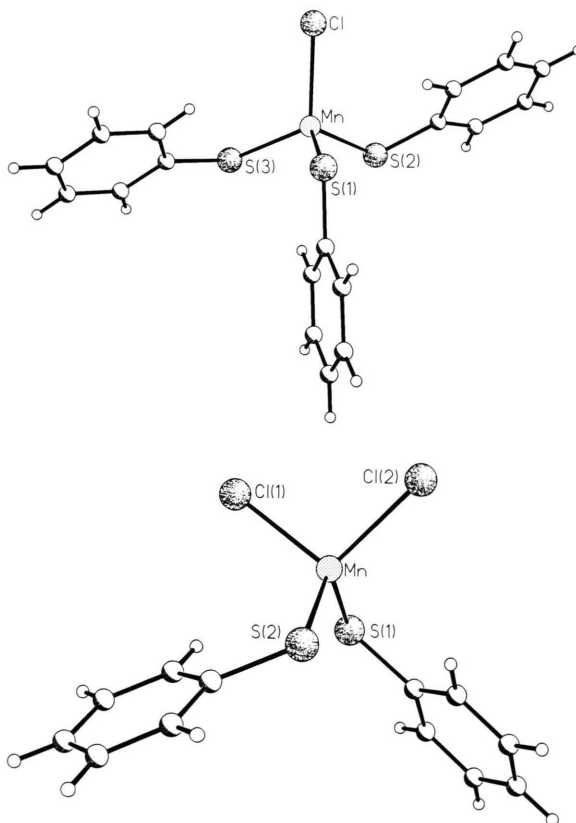


Abb. 2. Struktur der Anionen $[Mn(SPh)_3Cl]^{2-}$ (oben) und $[Mn(SPh)_2Cl_2]^{2-}$ (unten) in Kristallen von **2**.

kernigen Manganzentren mit verzerrter pseudo-tetraedrischer Umgebung.

Die Verzerrung des MnS_3Cl -Fragmentes aus **6** ist systematisch, denn zwei der sechs $\text{S}-\text{Mn}-\text{S}(\text{Cl})$ -Winkel sind kleiner (Mittelwert: $99,8^\circ$) als die verbleibenden vier (Mittelwert: $114,5^\circ$). Folglich sind zwei gegenüberliegende Tetraederkanten gegenüber den anderen verkürzt. Zudem sind die Phenylringe annähernd koplanar mit den entsprechenden $\text{C}-\text{S}-\text{Mn}$ -Ebenen. Auch untereinander zeigen die Phenylringe ein bestimmtes Orientierungsmuster: Zwei Ringe spannen eine (idealisierte) gemeinsame Ebene auf, zu der der dritte senkrecht steht. Somit ähnelt die Struktur von **6** der „Doppel-W“-Konfiguration, die in Kristallen der Zusammensetzung $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{M}(\text{SPh})_4]$ gefunden und am Beispiel von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ von Coucouvanis *et al.* im Detail beschrieben wurde [2f]. Charakteristisch für diese Konfiguration ist, daß die zwei $\text{Ph}-\text{S}-\text{M}-\text{S}-\text{Ph}$ -Ebenen, die die Form eines „W“ beschreiben, senkrecht aufeinander stehen, so daß ein *ortho*-Proton jedes Phenylringes noch in van-der-Waals-Kontakt mit den beiden Schwefelatomen des anderen „W“ treten kann. Diese Anordnung der peripheren Ligandgruppen ist die sphärisch günstigste, da die Phenylringe den größtmöglichen Abstand voneinander aufweisen und die intermolekularen Abstoßungskräfte minimal sind.

Gegenüber dem anionischen Teil von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}(\text{SPh})_4]$ ist in **6** lediglich ein Thio-phenolatligand durch ein Chloratom ersetzt worden, das zugrunde liegende Verzerrungsmuster ändert sich dabei nicht.

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]$

Kristalle von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]$ sind isotyp mit den entsprechenden Komplexen des Zinks und Cadmiums [3c]. Das $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]^{2-}$ -Anion (**8**, Abb. 3) ist aus zwei kantenverknüpften MnS_4 -Tetraedern aufgebaut. Der Mn_2S_6 -Kern ähnelt also im wesentlichen denen in den Anionen $[\text{Mn}_2(\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl})_3]^{2-}$ [3d] und $[\text{Mn}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$ [3a]. In Tab. VII sind ausgewählte Abstände und Winkel des $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]^{2-}$ -Anions aufgeführt.

Der Mittelwert der $\text{Mn}-\text{S}$ -Abstände entspricht mit $2,444 \text{ \AA}$ den $\text{Mn}-\text{S}$ -Abständen in dem einkernigen Komplex $[\text{Mn}(\text{SPh})_4]^{2-}$. Jedes Manganatom ist verzerrt tetraedrisch (mittlerer $\text{S}-\text{Mn}-\text{S}$ -Win-

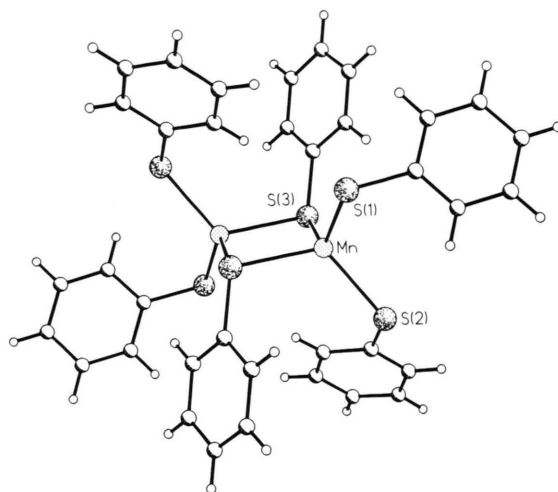


Abb. 3. Struktur des Anions $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]^{2-}$ in Kristallen von **3**.

kel: $109,5^\circ$) von zwei verbrückenden (S_b) und zwei terminal gebundenen Schwefelatomen (S_t) umgeben, wobei die $\text{Mn}-\text{S}_b$ -Abstände etwa $0,1 \text{ \AA}$ länger sind als die $\text{Mn}-\text{S}_t$ -Bindungen. **8** liegt auf kristallographischen Inversionszentren. Aus diesem Grund ist die zentrale Mn_2S_2 -Einheit exakt planar, und die verbrückenden Thiolatgruppen stehen *anti* zueinander. Der zentrale Ring zeigt nur geringe Abweichungen von einer perfekt quadratischen Geometrie mit beinahe gleich langen $\text{Mn}-\text{S}$ -Abständen und Winkeln, die nur um $4,6^\circ$ von 90° abweichen.

Verglichen mit den Alkanthiolatkomplexen $[\text{Mn}_2(\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl})_3]^{2-}$ [3d] und $[\text{Mn}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$ [3a] kommt es in **8** zu geringeren Differenzen zwischen den $\text{Mn}-\text{S}$ -Bindungslängen innerhalb der zentralen Mn_2S_2 -Ringe. Außerdem ist die zentrale Einheit deutlich entlang des $\text{M}-\text{M}$ -Vektors gedehnt, so daß kleinere Winkel um das Metall und größere um die verbrückenden Schwefelatome auftreten. Die Bindungslängen und -winkel zu den terminalen Liganden sind nicht signifikant verschieden.

Im Vergleich zeigt sich also, daß es kleine, aber eindeutige Unterschiede in den Strukturen dieser Anionen gibt, die auch in Komplexen der Zusammensetzung $[\text{M}_2(\text{SPh})_6]^{2-}$ und $[\text{M}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) auftreten [3c]. Die Ursache hierfür kann nicht eindeutig angegeben werden. Vermutlich spielt aber eine Rolle, daß die Schwefelatome in Arenliganden wegen der Mesomerie zum Phenyl-

ring partiell sp^2 -Charakter besitzen, während sie in Alkanthiolaten sp^3 -hybridisiert sind. In der Folge kommt es zur Ausbildung größerer Brückenwinkel mit einheitlicheren S_b -M-Bindungslängen. Beide Effekte bewirken, daß die zentrale M_2S_2 -Einheit hier im Vergleich zu den Alkanthiolatkomplexen weniger verzerrt ist und eine eher quadratische Geometrie besitzt.

$[Et_4N]_2[Mn_4(SPh)_6Br_4]$

Kristalle von $[Et_4N]_2[Mn_4(SPh)_6Br_4]$ sind aus $[Et_4N]^+$ -Kationen und isolierten $[Mn_4(SPh)_6Br_4]^{2-}$ -Anionen (**9**) aufgebaut. Die Struktur des Anions ist in Abb. 4 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. IX aufgeführt.

Die vier Manganatome liegen auf den Ecken eines verzerrten Tetraeders und sind über jeder zweiten Fläche eines leicht verzerrten S_6 -Oktaeders zentriert, das durch die sechs Schwefelatome der Thiophenolatliganden gebildet wird. Infolgedessen sind alle Ecken des M_4 -Tetraeders über sechs Schwefelatome miteinander verbunden. Die tetraedrische Koordination der Manganatome wird durch terminal gebundene Bromatome vervollständigt, die die Ecken eines größeren, äußeren Br_4 -Tetraeders festlegen.

Die Mn–S-Abstände betragen im Mittel 2,455 Å, sind also etwa 0,01 Å länger als in den

einkernigen Komplexen der Zusammensetzung $[Mn(SPh)_4]^{2-}$ [2b] und um den selben Betrag kürzer als die analogen Bindungslängen im $[Mn_4(SPh)_{10}]^{2-}$ -Anion [2c]. Die Manganzentren binden die terminalen Bromliganden im Abstand von 2,463 Å. Dies entspricht einer Verkürzung der Mn–Br-Bindung um 0,04 Å gegenüber der im $[MnBr_4]^{2-}$ -Anion [19].

Das gesamte Komplexanion besitzt weder eine kristallographisch implizierte noch folgt es einer angenäherten Symmetrie. Der $Mn_4S_6Br_4$ -Kern besitzt jedoch annähernd T_d -Symmetrie. Abweichungen von dieser Symmetrie kommen in den etwas ungleichen $Mn \cdots Mn$ -, $S \cdots S$ - und $Br \cdots Br$ -Abständen ebenso zum Ausdruck wie in den Abweichungen der S–Mn–S- und Mn–S–Mn-Winkel von $109,5^\circ$. Das Mn_4 -Tetraeder besitzt gestauchte (idealisierte) D_{2d} -Symmetrie, denn zwei gegenüberliegende Kanten sind mit 4,152 Å etwas länger als die anderen vier mit 4,063 Å. Auch das äußere Br_4 -Tetraeder folgt dieser Tendenz ($2 \times 8,239$ Å; $4 \times 7,777$ Å). Diese Verzerrung findet jedoch keine Entsprechung in dem S_6 -Oktaeder, in dem die $S \cdots S$ -Abstände Werte zwischen 3,642(3) und 4,176(3) Å annehmen und scheinbar unsystematisch um den Mittelwert von 3,952 Å streuen.

Die $MnBrS_3$ -Fragmente weichen etwas von der lokalen C_{3v} -Symmetrie ab, was sofort offensichtlich wird, wenn man die Br–Mn–S-Winkel betrachtet. Sie liegen im Bereich von $108,6(1)$ bis $114,1(1)^\circ$ mit einem Mittelwert von $111,5^\circ$ (Tab. IX).

Der adamantanartig aufgebaute Käfig ist aus vier $Mn_3(SPh)_3$ -Sechsringen zusammengesetzt, die an Cyclohexan in der Sesselkonformation erinnern. In jedem dieser Ringe können die Phenylringe axial oder äquatorial orientiert sein. Da alle $Mn_3(SPh)_3$ -Ringe gemeinsame Atome teilen, sind die Stellungen der Phenylringe nicht unabhängig voneinander. So muß z.B. die Phenylgruppe, die in einem Ring axial steht, in dem benachbarten Ring äquatorial ausgerichtet sein. Aufgrund dieser Abhängigkeit gibt es genau vier mögliche Orientierungsmuster: (3–2–1–0), (2–2–2–0), (2–2–1–1) und (3–1–1–1), wobei die Zahlen für die Anzahl der axial orientierten Gruppen pro Ring stehen. Im festen Zustand wird die jeweilige Konformation durch Packungseffekte im Kristallgitter bestimmt. Das $[Mn_4(SPh)_6Br_4]^{2-}$ -Anion

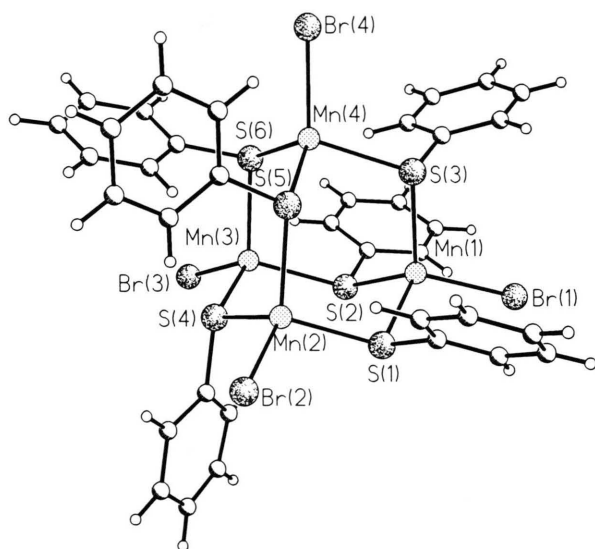


Abb. 4. Struktur des Anions $[Mn_4(SPh)_6Br_4]^{2-}$ in Kristallen von **4**.

(3-2-1-0)		(2-2-1-1)	
$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_4(\text{SPh})_{10}] \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$	[4a]	$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Mn}_4(\text{SPh})_{10}]$	[2c]
$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_4(\text{SEt})_{10}]$	[3b]	$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Co}_4(\text{SPh})_{10}]$	[4d, 4e]
$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_4]$	[20a]	$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_4(\text{SPh})_{10}]$	[4f, 4g]
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Co}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_4]$	[20b]	$[\text{Me}_4\text{N}][\text{NEt}_3\text{H}][\text{Cd}_4(\text{SPh})_{10}]$	[4h]
(3-1-1-1)		$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_4] \cdot \text{MeCN}$	[12]
$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cd}_4(\text{SPh})_6\text{Br}_4]$	[20c]	$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_4(\text{SPh})_8\text{Cl}_2]$	[20d]
$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cd}_4(\text{SePh})_6\text{Br}_4]$	[20c]	$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cd}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Br}_4]$	[20e]
		$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cd}_4(\text{SePh})_{10}]$	[20f]
		$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_4(\text{SePh})_{10}]$	[20f]
		$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_4(\text{SePh})_{10}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	[20f]
		$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mn}_4(\text{SPh})_6\text{Br}_4]^b$	

Tab. X. Orientierungsmuster der organischen Reste in Metallchalkogenolaten mit Adamantanstruktur^a.

^a Definition s. Text;
^b diese Arbeit.

weist das (2-2-1-1)-Muster auf, welches auch in den meisten anderen adamantanartigen Komplexen der Zusammensetzung $[\text{M}_4(\text{SPh})_{10-x}(\text{Hal})_x]^{2-}$ gefunden wurde (Tab. X).

Die hier beobachtete (2-2-1-1)-Orientierung der Brückenliganden hat zur Folge, daß in Nachbarschaft zu Mn(1) und Mn(4) jeweils zwei axial angeordnete Phenylringe vorliegen (Ph-S(2)-Mn(1)-S(3)-Ph; Ph-S(5)-Mn(4)-S(6)-Ph). Die damit einhergehende Abstoßung der Aromaten hat zur Folge, daß sich die betroffenen S-Mn-S-Winkel auf 112,4 bzw. 115,8° aufweiten und die entsprechenden S...S-Abstände auf 4,176 bzw. 4,076 Å verlängert werden (Tab. IX). Ähnliche Effekte konnten am Beispiel von $[\text{Fe}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_4]^{2-}$ [20a] und $[\text{Zn}_4(\text{SPh})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ [20d], $[\text{Zn}_4(\text{SPh})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ [20d], $[\text{Co}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_4]^{2-}$ [12] nachvollzogen werden.

Magnetische Untersuchungen

Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der effektiven magnetischen Momente (bezogen auf das zweikernige System) von **3** im Temperaturbereich von 4,2 bis 300 K. Der kontinuierliche Abfall des effektiven magnetischen Momentes mit abnehmender Temperatur und das gegenüber dem spin-only-Wert von $8,37 \mu_B$ erniedrigte effektive magneti-

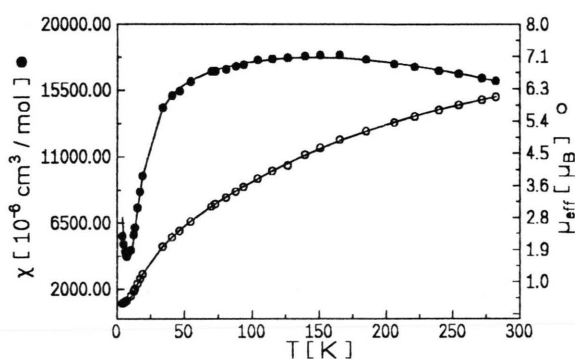


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der effektiven magnetischen Momente von **3**.

sche Moment von $6,04 \mu_B$ bei 282,2 K weisen auf das Vorhandensein einer antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung innerhalb des zweikernigen Komplexes hin. Im Bereich tiefer Temperaturen läßt sich ein Curie-Weiss-Beitrag einkerniger Mn^{2+} -Zentren erkennen.

Die Gleichung (1) zur Anpassung der $\chi = \chi(T)$ -Daten wurde vom Spin-Hamiltonian $H = -2J S_1 \cdot S_2$ mit $S_1 = S_2 = 5/2$ abgeleitet [21].

X_p gibt den Molanteil an einkernigen (paramagnetischen) Zentren an, welche als Verunreinigung vorliegen. Der beste Fit wurde mit den Para-

$$\chi_{\text{Mn}_2} = \frac{N_L g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{2 \exp(2J/kT) + 10 \exp(6J/kT) + 28 \exp(12J/kT) + 60 \exp(20J/kT) + 110 \exp(30J/kT)}{1 + 3 \exp(2J/kT) + 5 \exp(6J/kT) + 7 \exp(12J/kT) + 9 \exp(20J/kT) + 11 \exp(30J/kT)} \quad (1)$$

$$\chi = (1 - x_p) \chi_{\text{Mn}_2} + 2 x_p \frac{N_L g^2 \mu_B^2}{3 kT} S(S+1)$$

metern $g = 2,0$ (fixiert), $J = -18,6 \text{ cm}^{-1}$, $x_p = 0,5\%$ erhalten.

Elektrochemische Untersuchungen

Das elektrochemische Verhalten der Verbindungen **1–3** wurde durch cyclovoltammetrische Messungen bestimmt. Reversible oder quasi-reversible Elektronenübergänge konnten an diesen Verbindungen ebensowenig beobachtet werden

wie an den Komplexen $[\text{Mn}(\text{SPh})_4]^{2-}$ [22] und $[\text{Mn}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$ [2c]. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich, daß die Thiolatfunktionen bei Potentialen zu Radikalmolekülen oxidiert werden, bei denen zweiwertige Manganzentren stabil sind.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] a) B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **103**, 785 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 769 (1991) und dort zitierte Literatur;
b) J. G. Dance, K. Fisher, G. Lee, in M. J. Stillman, C. F. Shaw III, K. Z. Suzuki (Herausg.): *Metallothioneins. Synthesis, Structure and Properties of Metallothioneins, Phytochelatins and Metal-Thiolate Complexes*, S. 284ff., VCH Publishers, New York (1992);
c) B. Krebs, G. Henkel, in: H. W. Roesky (Herausg.): *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [2] a) D. G. Holah, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6917 (1975);
b) D. Swenson, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1932 (1978);
c) T. Costa, J. R. Dorfman, K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **22**, 4091 (1983);
d) W. Tremel, Dissertation, Universität Münster, Münster (1983);
e) D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, D. G. Holah, A. Kostikas, A. Simopoulos, V. Petrouleas, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5721 (1976);
f) D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, C. Murphy, D. G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3350 (1981);
g) K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3905 (1983);
h) S. G. Rosenfield, W. H. Armstrong, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **25**, 3014 (1986);
i) T. Yamamura, H. Miyamae, Y. Katamaya, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1985**, 269;
j) N. Ueyama, T. Sugawara, K. Sasaki, A. Nakamura, S. Yamashita, Y. Wasatsuki, H. Yamazaki, N. Yasuoka, *Inorg. Chem.* **27**, 741 (1988);
k) E. Block, M. Gernon, H. Kang, G. Ofori-Okai, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **28**, 1263 (1989);
l) A. Silver, S. A. Koch, M. Millar, *Inorg. Chim. Acta* **205**, 9 (1993).
- [3] a) A. D. Watson, C. Pulla Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **24**, 2820 (1985);
b) K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **23**, 418 (1984);
c) I. L. Abrahams, C. D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1577;
d) K. Greiwe, Dissertation, Universität Münster, Münster (1985);
e) G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* **95**, 317 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 319 (1983);
f) W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **96**, 604 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 634 (1984).
- [4] K. S. Hagen, D. W. Stephan, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **21**, 3928 (1982);
b) I. G. Dance, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 762;
c) I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6264 (1979);
d) J. L. Hencher, M. Khan, F. F. Said, D. G. Tuck, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **17**, 287 (1981);
e) J. L. Hencher, M. A. Khan, F. F. Said, D. G. Tuck, *Polyhedron* **4**, 1263 (1985);
f) K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **22**, 3171 (1983);
g) s. Ref. [2c];
h) s. Ref. [3b].
- [5] a) G. Henkel, S. Weißgräber, *Angew. Chem.* **104**, 1382 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 1368 (1992);
b) G. Henkel, C. Chen, *Inorg. Chem.* **32**, 1064 (1993);
c) K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 649;
d) A. Silver, M. Millar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 948.
- [6] a) J. J. Mayerle, R. B. Frankel, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **70**, 2429 (1973);
b) J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. De Pamphilis, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1032 (1975);
c) s. Ref. [29];

- d) S. Han, R. S. Czernuszewicz, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **25**, 2276 (1986);
 e) J. G. Reynolds, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **19**, 3257 (1980).
- [7] S. A. Al-Ahmad, J. W. Kampf, R. W. Dunham, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **30**, 1163 (1991).
- [8] a) G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94**, 204 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 201 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* 489 (1982);
 b) H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* **23**, 1816 (1984);
 c) s. Ref. [2g] und dort zitierte Literatur.
- [9] a) G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1744 (1982);
 b) G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **24**, 1010 (1985).
- [10] a) A. Choy, D. Craig, I. G. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1246;
 b) I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6285 (1984);
 c) s. Ref. [2d].
- [11] a) T. O'Sullivan, M. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4096 (1985);
 b) J. M. Berg, R. H. Holm, in T. G. Spiro (Herausg.): *Iron-Sulfur Proteins*, Wiley, New York (1982), S. 1–66 und dort zitierte Literatur;
 c) B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3523 (1973);
 d) M. A. Bobrik, E. J. Laskowski, R. W. Johnson, W. D. Gillum, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **17**, 1402 (1978);
 e) G. Henkel, W. Simon, B. Krebs, *Z. Kristallogr.* **186**, 125 (1989);
 f) P. Barbaro, A. Bencini, I. Bertini, F. Briganti, S. Midollini, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7238 (1990);
 g) W. Simon, A. Wilk, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **99**, 1039 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 1009 (1987);
 h) H.-O. Stephan, C. Chen, G. Henkel, K. Griesar, W. Haase, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 886;
 i) W. Simon, Dissertation, Universität Münster, Münster (1988).
- [12] W. Tremel, B. Krebs, K. Greiwe, W. Simon, H.-O. Stephan, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1580 (1992).
- [13] N. S. Gill, F. B. Taylor, *Inorg. Synth.* **9**, 136 (1967).
- [14] SHELXTL-PLUS-Programmsystem, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI.
- [15] J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Herausg.): *International Tables for X-ray Crystallography*, Band 4, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [16] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1973).
- [17] a) K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5496 (1982);
 b) R. H. Holm, K. S. Hagen, A. D. Watson, in H. Grönewald (Herausg.): *Chemistry for the Future*, S. 115–124, Pergamon Press, New York (1984);
 c) M. A. Whitener, J. K. Bashkin, K. S. Hagen, J.-J. Girerd, E. Gamp, N. Edelstein, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5607 (1986).
- [18] Präparation von $[\text{BzMe}_3\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{SPh})\text{Cl}_3]$: Zu einer Lösung aus 5,13 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml MeOH wird innerhalb von 120 min eine Lösung von 3,28 g NaSPh in 50 ml MeOH getropft. Die blaßgelbe Reaktionslösung wird mit 4,63 g $[\text{BzMe}_3\text{N}]\text{Cl}$ versetzt und drei Tage gerührt. Anschließend wird filtriert. Das Produkt kristallisiert nach wenigen Tagen in Form gelblicher Kristalle bei 5 °C aus. Auswaage: 3,5 g (55% bezogen auf $[\text{BzMe}_3\text{N}]\text{Cl}$); Gitterkonstanten: $a = 9,477(3)$, $b = 15,290(7)$, $c = 20,312(7)$ Å, $\beta = 102,99(3)^\circ$, Raumgruppe Cc, $Z = 4$.
- [19] P. C. Brassy, R. Robert, B. Bachet, R. Chevalier, *Acta Crystallogr.* **32b**, 1371 (1976).
- [20] a) D. Coucouvanis, M. Kanatzidis, E. Simhon, N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1874 (1982);
 b) D. Fenske, J. Meyer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1207 (1987);
 c) P. A. W. Dean, J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **26**, 1683 (1987);
 d) I. G. Dance, *Inorg. Chem.* **20**, 2155 (1981);
 e) P. A. W. Dean, J. Vittal, Y. Wu, *Can. J. Chem.* **70**, 779 (1992);
 f) J. J. Vittal, P. A. W. Dean, N. C. Payne, *Can. J. Chem.* **70**, 792 (1992);
 g) J. R. Nicholson, I. L. Abrahams, W. Clegg, C. D. Garner, *Inorg. Chem.* **24**, 1092 (1985).
- [21] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **29**, 203 (1982).
- [22] P.-L. Fabre, R. Poilblanc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 740.