

Winfried Ehrl und Heinrich Vahrenkamp

Metallorganische Lewis-Basen, I

Elementorganische Mercaptide als Liganden in Pentacarbonylchrom(0)-Komplexen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. Juli 1970)



Die Verbindungen $(CO)_5Cr \cdot S(R) - Sn(CH_3)_3$ (**1, 2**) lassen sich photochemisch aus $Cr(CO)_6$ und dem Liganden bereiten. Ihre Umsetzung mit elementorganischen Substraten $R_nE - Y$ ($Y =$ Alkyl oder Halogen) überführt sie in Komplexe $(CO)_5Cr \cdot S(R) - ER_n$ (**3 - 9**) mit $E = Li, Mg, B, C, P, As, S$; mit organometallischen Halogeniden des Goldes, Eisens, Mangans und Rheniums erhält man neue Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe (**10 - 15**). Chemische und spektroskopische Studien zeigen, daß für $E = P$ oder As die $Cr(CO)_5$ -Gruppe an diese Elemente und nicht an den Schwefel gebunden ist.

Organometallic Lewis Bases, I

Organoelement Mercaptides as Ligands in Pentacarbonylchromium(0) Complexes

The compounds $(CO)_5Cr \cdot S(R) - Sn(CH_3)_3$ were prepared by photochemical reaction between $Cr(CO)_6$ and the ligands. Their reaction with organo-element substrates $R_nE - Y$ ($Y =$ alkyl or halogen) yields the complexes $(CO)_5Cr \cdot S(R) - ER_n$ with $E = Li, Mg, B, C, P, As, S$. New transition metal sulfur complexes are obtained by interaction of $(CO)_5Cr \cdot S(R) - Sn(CH_3)_3$ with organometallic halides of gold, iron, manganese, and rhenium. Chemical and spectroscopic investigations show that for $E = P$ or As the $Cr(CO)_5$ moiety binds to these elements and not to sulfur.



Die außergewöhnliche Vielseitigkeit des Schwefels als Ligand in metallorganischen Komplexen wurde in den letzten Jahren durch zahlreiche Untersuchungen belegt¹⁻⁴⁾. Schwefel mit vielen verschiedenen Substituenten und vielen Koordinationszahlen geht Bindungen zu Übergangsmetallen ein. Die Erklärung dafür liegt zum einen darin, daß der Schwefel wie die Übergangsmetalle zu den ausgesprochen „weichen“ Gruppen der *Pearson*schen Säure-Base-Theorie⁵⁾ gehört. Zum anderen verfügt der Schwefel

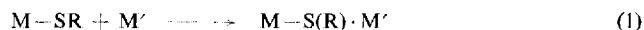
- ¹⁾ T. A. Manuel in Advances in Organometallic Chemistry 3, 181 (1965), hrsg. von F. G. A. Stone und R. West, Academic Press, New York.
- ²⁾ V. A. Uchtmann und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 91, 3756 (1969), sowie vorhergehende Publikationen dieser Serie.
- ³⁾ E. W. Abel und B. C. Crosse, Organometallic Chemistry Reviews [Amsterdam] 2, 454 (1967).
- ⁴⁾ R. G. Hayter in Preparative Inorganic Reactions 2, 211 (1964), hrsg. von W. L. Jolly, Interscience, New York.
- ⁵⁾ R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).

in den meisten seiner Verbindungen noch über freie Elektronenpaare, die ihn zur Lewis-Base-Funktion befähigen. Dadurch unterscheiden sich die Schwefelverbindungen wesentlich von den Verbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe, die nach Betätigung ihres freien Elektronenpaares koordinativ abgesättigt sind.

Obgleich die Zahl der metallorganischen Schwefelkomplexe groß ist, sind stufenweise und gezielte Synthesen dieser Verbindungen nur in ganz wenigen Fällen erarbeitet worden^{1,4)}. Es erscheint deshalb lohnend, den meist komplizierten Reaktionsablauf solcher Metallkomplex-Synthesen in Einzelschritte aufzulösen und genügend reaktive Zwischenstufen für weiterführende Synthesen zu isolieren.

Für den Fall, daß der Schwefel das reaktive Zentrum einer solchen Zwischenstufe ist, ergeben sich zwei Reaktionsmöglichkeiten: 1) Es liegt der Verbindungstyp $M-SR$ vor, dessen Übergangsmetall M eine nichtkoordinierte σ -gebundene SR -Gruppe trägt, deren freie Elektronenpaare die Koordination an ein weiteres Metallatom M' ermöglichen. Dann resultieren Zweikernkomplexe vom Typ $M-S(R)-M'$ nach (1). Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp wurde kürzlich von Köpf und Räthlein⁶⁾ beschrieben. Die geringe Anzahl stabiler Übergangsmetallverbindungen des Typs $M-SR$ beschränkt jedoch die Anwendungsbreite dieser Reaktion.

2) Eine Schwefelverbindung $RS-X$ bildet zunächst eine Koordinationsverbindung $M-S(R)-X$, deren $S-X$ -Bindung von einem Substrat R_nE-Y gemäß (2) unter Bildung eines neuen Komplexes $M-S(R)-ER_n$ gespalten wird.



Wir untersuchten Reaktionen vom Typ (2) und wählten dazu als reaktives $S-X$ -Zentrum die $S-Sn$ -Bindung, wobei die Reaktionspartner R_nE-Y kovalente Halogenide und Alkylmetall-Verbindungen aus der ersten bis siebenten Hauptgruppe des Periodensystems sowie einige komplexe Übergangsmetallhalogenide sind.

Darstellung der Verbindungen $(CO)_5Cr-S(R)-Sn(CH_3)_3$

Nach den erwähnten Vorstellungen muß ein Komplex $M-S(R)-X$ genügende Stabilität mit Reaktivität verbinden und präparativ gut darstellbar sein. Die Liganden $RS-Sn(CH_3)_3$ ($R = CH_3$ und C_2H_5) erfüllen diese Voraussetzungen. Organozinnmercaptide sind luft- und hydrolysestabil und bequem im wässrigen Medium darstellbar⁷⁾. Darüber hinaus sind Mercaptostannane stärkere Basen als die entsprechenden Mercaptoalkane⁸⁾; und da für die Stabilität von Metallcarbonyl-Komplexen mit S-haltigen Liganden in erster Linie die Basizität des Schwefels verantwortlich ist⁹⁾, sollte man für Komplexe $M-S(R)-Sn(CH_3)_3$ eine höhere Stabilität als für $M-SR_2$ erwarten. Entscheidend war jedoch die hohe Reaktivität der $Sn-S$ -Bindung gegenüber Halogenverbindungen, die am freien Liganden an einer großen Anzahl von

⁶⁾ H. Köpf und K. H. Räthlein, Angew. Chem. **81**, 1000 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 980 (1969).

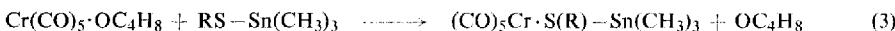
⁷⁾ E. W. Abel und D. B. Brady, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1192.

⁸⁾ E. W. Abel, D. A. Armitage und D. B. Brady, Trans. Faraday Soc. **62**, 3549 (1966).

⁹⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

Beispielen untersucht ist¹⁰⁾ und daher auch vom komplex gebundenen erwartet werden konnte. Als Metallkomponente diente die Cr(CO)₅-Gruppierung, da von oktaedrischen Komplexen übersichtliche Reaktionen zu erwarten sind.

Die Ausgangsverbindungen (CO)₅Cr·S(R)—Sn(CH₃)₃ entstehen aus Cr(CO)₆ und (CH₃)₃Sn—SCH₃ bzw. (CH₃)₃Sn—SC₂H₅ nach dem direkten oder indirekten photochemischen Verfahren⁹⁾ in Tetrahydrofuran in nahezu quantitativer Ausbeute als intensiv hellgelbe Verbindungen gemäß (3).



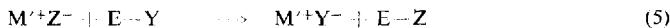
1: R = CH₃

2: R = C₂H₅

1 und **2** sind bei tiefer Temperatur unbegrenzt haltbar, zersetzen sich jedoch unter Schwarzfärbung oberhalb von 50°. Sie fallen bei der Umsetzung ohne spektroskopisch erkennbare Verunreinigungen an. Bei der Sublimation im Hochvakuum, die Temperaturen von 50–70° erfordert, werden die Verbindungen nur zusammen mit Zersetzungprodukten in geringer Ausbeute erhalten. **1** fällt hingegen analysenrein beim Tieftemperatur-Umlösen aus Pentan an, während **2** an Hand seiner Reaktionsprodukte analytisch charakterisiert wurde. Beide sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und wie die freien Liganden gegenüber Oxydation und Hydrolyse stabil. Da weiterhin wegen der hohen Reinheit der Rohprodukte für präparative Arbeiten kein Reinigungsschritt erforderlich ist, stellen sie bequem zugängliche Reagentien für metallorganische Synthesen dar. Ein weiteres Glied dieser Verbindungsklasse, (CO)₅Cr·S(C₆H₅)—Sn(CH₃)₃, wurde unabhängig von uns kürzlich beschrieben¹¹⁾.

Die Verbindungen (CO)₅Cr·S(R)—ER_n

Spaltungen der M—Z-Bindung der kovalenten Verbindungen R₃M—Z (M = Si, Ge, Sn, Pb)^{10,12)} durch kovalente Halogenide E—Y nach (4) verlaufen in homogener Phase wesentlich glatter und mit weit besseren Ausbeuten als entsprechende Reaktionen der vergleichbaren ionischen Alkalimetallderivate M⁺Z[−] gemäß (5).



Die Chromkomplexe **1** und **2** gehören zu diesen R₃M—Z-Verbindungen, und es kann deshalb von ihnen erwartet werden, daß sie gemäß (4) die Gruppierung Z = (CO)₅Cr·SR übertragen. Daher kommen als Substrate R_nE—Y des Reaktionsschemas (2) vorwiegend elementorganische Halogenide in Frage. Weiterhin spalten die Alkylmetall-Verbindungen der elektropositiven Elemente die Sn—S-Bindung¹³⁾

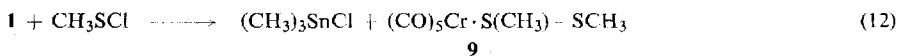
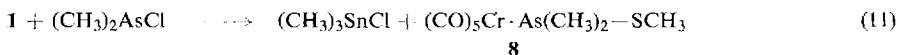
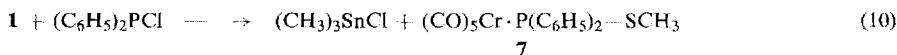
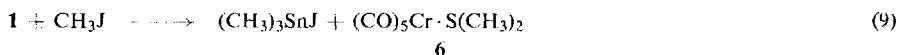
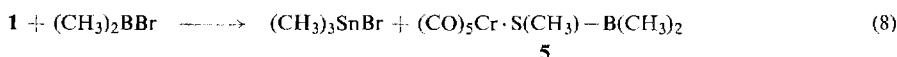
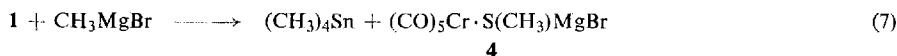
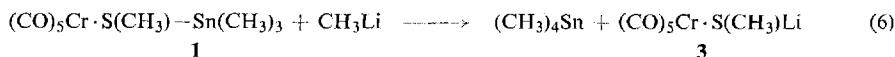
¹⁰⁾ E. W. Abel, D. B. Brady und B. C. Cross, J. organomet. Chem. **5**, 260 (1966); E. W. Abel und D. A. Armitage, Advances in organometallic Chemistry **5**, 1 (1967).

¹¹⁾ H. Schumann, O. Stelzer und W. Gick, Angew. Chem. **81**, 256 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 271 (1969).

¹²⁾ O. J. Scherer, Organometallic Chemistry Reviews [Amsterdam] A **3**, 281 (1968).

¹³⁾ H. F. Reif, B. R. LaLiberte, W. E. Davidsohn und M. C. Henry, J. organomet. Chem. **15**, 247 (1968).

und sind damit ebenfalls für Reaktion (2) geeignet. **1** reagiert rasch und quantitativ mit allen untersuchten Verbindungen R_nE-Y . Die Gleichungen (6) bis (12) beschreiben die Umsetzungen mit Derivaten der Hauptgruppenelemente.



Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzungen beweist speziell im Falle der Lithiumverbindung das alleinige Entstehen von **3** neben $Sn(CH_3)_4$, obgleich es sich aus der roten Ätherlösung nicht isolieren läßt. Chemisch läßt sich die Bildung von **3** nach (6) auch durch Reaktion (15) belegen.

Das als orangegelbes $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3)MgBr \cdot O(C_2H_5)_2$ auskristallisierende **4** ist sehr luftempfindlich und zersetzt sich auch unter Stickstoff innerhalb einiger Tage. Auch hier beweisen die Umsetzungen (16) und (18) das Vorliegen der Mg-gebundenen Pentacarbonylchrom-mercaptopgruppe.

Die orangegelbe Dimethylborverbindung **5** zersetzt sich im unverdünnten Zustand bei Raumtemperatur innerhalb von weniger als einer Stunde. Als Erklärung für diese Instabilität könnte angenommen werden, daß durch eine Koordination am Schwefel die $B-S-\pi$ -Bindung und damit die Stabilität des Liganden $(CH_3)_2B - SCH_3$ verringert würde. Dem widerspricht jedoch das ^{11}B -NMR-Spektrum. Das Signal von **5** ist gegenüber dem von freiem $(CH_3)_2B - SCH_3$ praktisch nicht verschoben. Folglich bewirkt die Beanspruchung eines freien Elektronenpaars am Schwefel keine Veränderung der $B-S$ -Bindung. Dennoch sind Mercaptoborane als Liganden in metallorganischen Komplexen offenbar wenig geeignet, wie auch die geringe Stabilität von $(CO)_5Cr \cdot B(SCH_3)_3$ ¹⁴⁾ zeigt.

Um Reaktion (9) von **1** mit Methyljodid zu beschleunigen, wurde CH_3J in großem Überschuß eingesetzt. **6** resultierte in mäßiger Ausbeute als gelbes Öl, das unter Stickstoff einige Wochen haltbar ist. **6** ist das einfachste, bislang nicht beschriebene Glied der von Strohmeier und Guttenberger¹⁵⁾ untersuchten Verbindungsreihe $(CO)_5Cr \cdot SR_2$.

¹⁴⁾ H. Nöth und U. Schuchardt, J. organomet. Chem. **24**, 435 (1970).

¹⁵⁾ W. Strohmeier und J. F. Guttenberger, Chem. Ber. **98**, 2248 (1965).

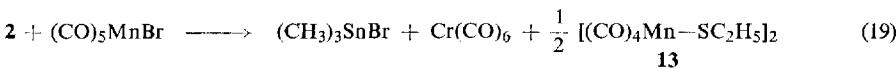
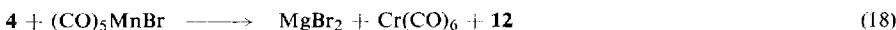
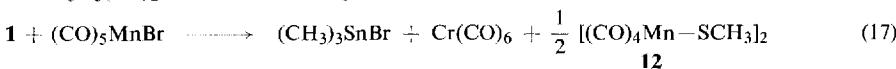
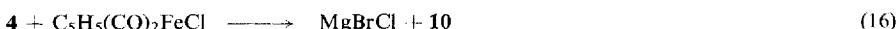
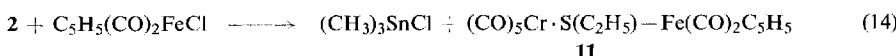
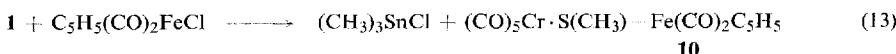
Von den Organoelementhalogeniden der fünften Hauptgruppe lieferten $(C_6H_5)_2PCl$ und $(CH_3)_2AsCl$ mit **1** die Produkte der erwarteten Stöchiometrie in schwach gelblichen bis farblosen Kristallen. Strukturuntersuchungen (s. w. u.) ergaben aber, daß bei **7** eine Cr—P- und bei **8** eine Cr—As-Bindung vorliegt.

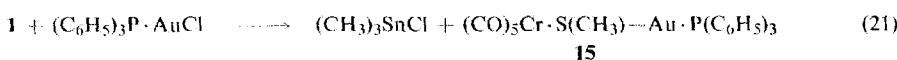
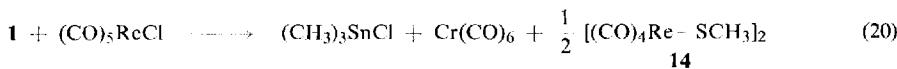
Mit Methansulfenylchlorid ergibt **1** das Chrompentacarbonylderivat **9** des Dimethyldisulfids als rotbraunes Öl. Diese Verbindung enthält ein koordiniertes und ein unkoordiniertes Schwefelatom. Das NMR-Spektrum zeigt zwei gleich große, scharfe Signale für die beiden chemisch nichtäquivalenten Methylgruppen, sichert damit die Zusammensetzung der Verbindung und schließt gleichzeitig einen raschen Platzwechsel der $Cr(CO)_5$ -Gruppe zwischen den beiden Schwefelatomen aus. Die freie SCH_3 -Gruppe in **9** sollte durch Koordination an eine weitere Lewis-Säure eine Verknüpfung von Metallatomen über Disulfidbrücken ermöglichen. Analoges gilt für die Verbindungen **7** und **8**, die auch freie Mercaptogruppen enthalten. Die im Vergleich zu **7** und **8** geringere Stabilität von **9** kann deshalb nicht mit der Lewis-Basen-Wirkung der unkoordinierten SCH_3 -Gruppe erklärt werden.

Die hypothetische Verbindung $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3)Cl$ konnte nicht durch Reaktion von **1** mit Cl_2 erhalten werden. Bei Zugabe einer verdünnten Lösung von Chlor in Cyclohexan zu **1** bildete sich sofort ein Niederschlag. Das NMR-Spektrum der Lösung zeigte zwar sukzessiven Verbrauch von **1** an, doch nicht die Bildung von $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3)Cl$. Die IR-Spektren der Reaktionslösungen belegen die Bildung von $Cr(CO)_6$. Offensichtlich ist die Oxydationswirkung von Cl_2 und/oder des intermediär gebildeten $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3)Cl$ zu groß, um eine Isolierung dieser Verbindung zu ermöglichen.

Zusammenfassend läßt sich über die Stabilität der Verbindungen **1**–**9** sagen, daß in dem Verbindungstyp $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3) - ER_n$ (E = Hauptgruppenelement) nur die Elemente E aus der Mitte des Periodensystems zu vollständig stabilen Verbindungen führen, während nach rechts wie nach links im Periodensystem ein rascher Abfall der Beständigkeit erfolgt.

Von Nebengruppenelementen haben wir bisher nur organometallische Halogenide von Fe, Mn, Re und Au gemäß (2) umgesetzt. Die Gleichungen (13) bis (21) fassen die Resultate zusammen.





Die tiefroten bis purpurfarbigen kristallinen Eisen-Verbindungen **10** und **11** übertreffen in ihrer thermischen Stabilität deutlich die Ausgangsverbindungen **1** und **2**. **10** erhält man sowohl durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$ mit **1** als auch mit den Lithium- und Magnesiumverbindungen **3** und **4**. Dies unterstreicht die eingangs gemachte Feststellung über die vergleichbare Reaktivität kovalenter Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-Z}$ und ionischer Verbindungen M^+Z^- . Die hier nur zur Konstitutionsicherung von **3** und **4** durchgeführten Umsetzungen verdeutlichen wiederum die Vorteile der Trialkylzinnmethode: sie ist sauberer, bequemer und führt zu höheren Ausbeuten als entsprechende Umsetzungen gemäß (5).

Umsetzung von **1**, **2** und **4** mit $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ führte nicht zu den gewünschten Verbindungen $(\text{CO})_5\text{Cr-S(R)-Mn}(\text{CO})_5$. Sie sind wie alle bisher untersuchten Verbindungen des Typs $(\text{CO})_5\text{Mn-SR}$ ^{16,17} instabil. In der Reaktionslösung nachweisen und isolieren ließen sich nur die doppelt verbrückten Dimeren **12** und **13**, die sich leicht durch ihre bekannten¹⁸ physikalischen Eigenschaften charakterisieren ließen. Zum Mechanismus der Umlagerungsreaktion muß angenommen werden, daß in dem Molekül $(\text{CO})_5\text{Cr-S(R)-Mn}(\text{CO})_5$ eine CO-Gruppe vom Mangan auf das Chrom übertragen wird unter Bildung der thermodynamisch günstigeren Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $[(\text{CO})_4\text{Mn-SR}]_2$. Mit Sicherheit reagiert *nicht* von **1** bzw. **2** abdissoziiertes $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SR}$ mit $(\text{CO})_5\text{Mn-Br}$, denn bei dieser Reaktion entstehen die oligomeren Verbindungen $[(\text{CO})_3\text{Mn-SR}]_{3,4}$ ¹⁹.

Vom Rhenium kennt man zwar stabile Monomere $(\text{CO})_5\text{Re-SR}$ ^{16,17}, doch ist die für die Reaktion (20) benötigte Temperatur offensichtlich zu hoch, so daß auch hier wieder die CO-Übertragung eintritt. Verbindung **14** ist noch nicht beschrieben, doch sind ähnliche Dimere bekannt^{16,20}.

Triphenylphosphingoldchlorid reagiert wiederum glatt mit **1**. Das entstehende hellgelbe kristalline **15** besitzt zusammen mit den Eisenverbindungen **10** und **11** die höchste thermische Stabilität aller Mercapto-pentacarbonylchrom-Komplexe. **10**, **11** und **15** sind unseres Wissens die ersten neutralen Übergangsmetallkomplexe, in denen zwei verschiedene Metalle über eine einfache Donor-Brücke verknüpft sind. Alle bekannten Komplexe dieser Art haben entweder Metall-Metall-Bindungen oder zwei Brückenatome^{1,4}. Von Verbindungen wie **10** oder **15** kann ebenfalls erwartet werden, daß sie unter Abspaltung einzelner Liganden zu Clustern aggregieren, wobei die Schwefelatome ihr zweites freies Elektronenpaar betätigen und/oder Metall-Metall-Bindungen gebildet werden. Sie stellen damit wie **1** und **2** Zwischenstufen zur Synthese mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe dar.

¹⁶) A. G. Osborne und F. C. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1143.

¹⁷) R. B. King und N. Weleman, Inorg. Chem. **8**, 2540 (1969).

¹⁸) P. M. Treichel, J. H. Morris und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] **1963**, 720.

¹⁹) E. W. Abel und B. C. Crosse, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1141.

²⁰) W. Hieber und L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 205 (1956).

NMR- und IR-Spektren der Komplexe $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3) - ER_n$

Tab. 1 enthält die 1H -NMR-Daten der Komplexe, in denen Chrom-Schwefel-Bindungen vorliegen. Typisch für diese Verbindungen ist die bei der Komplexierung eintretende positive Verschiebung des SCH_3 -Signals um 0.2–0.45 ppm gegenüber dem freien Liganden. Eine einfache Erklärung für dieses Phänomen bietet sich nicht an, denn eine Koordination am Schwefel führt nicht notwendigerweise zu einer positiven chemischen Verschiebung des SCH_3 -Signals, wie aus NMR-Messungen einiger Dimethylsulfid-Komplexe des Bors²¹⁾ und Aluminiums²²⁾ hervorgeht. Eine Erhöhung der Elektronendichte am Schwefel durch Rückbindung vom Chrom aus genügt zur Deutung ebenfalls nicht, da in Verbindungen $R_3Al \cdot S(CH_3)_2$, bei denen keine Möglichkeit zur $Al \rightarrow S$ -Rückbindung besteht, ebenfalls eine Verschiebung des SCH_3 -Signals zu höherem Feld eintritt²³⁾. Somit kann nur konstatiert werden, daß sich die Lage des SCH_3 -NMR-Signals gut zur analytischen Charakterisierung der Verbindungen $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3) - ER_n$ eignet.

Tab. 1. 1H -NMR-Spektren der Verbindungen $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3) - ER_n$
(chemische Verschiebungen in ppm in Benzol gegen internes TMS)

ER_n	$\delta(SCH_3)$ Komplex	$\delta(SCH_3)$ freier Ligand	$\Delta\delta(SCH_3)$	$\delta(ER_n)$ Komplex	$\delta(ER_n)$ freier Ligand	$\Delta\delta(ER_n)$
Li ^{a)}	— 1.83	— b)	—	—	—	—
MgBr · O(C ₂ H ₅) ₂	— b)	— b)	—	—	—	—
B(CH ₃) ₂	— 1.52	— 1.87	0.35	— 0.63	— 0.72	0.09
CH ₃	— 1.42	— 1.76	0.34	—	—	—
Sn(CH ₃) ₃	— 1.68 ^{c)}	— 1.95	0.27	— 0.25 ^{d)}	— 0.20	— 0.05
SCH ₃	— 1.75	— 2.06	0.31	— 1.96	— 2.06	0.10
Fe(CO) ₂ C ₅ H ₅	— 1.70	— 1.91	0.21	— 4.02	— 4.13	0.11
Au · P(C ₆ H ₅) ₃	— 2.30	— 2.75	0.45	—	—	—

a) In Äther.

b) Löslichkeit zu gering.

c) $J(SnSCH_3) = 25.8$ Hz.

d) $J(^{117}SnCH) = 53.9$ Hz, $J(^{119}SnCH) = 56.3$ Hz.

Weitergehende Aussagen ermöglichen die IR-Spektren der neuen Komplexe. Auffallend ist zunächst, daß die Hälfte der in Tab. 2 aufgeführten Komplexe im CO-Bereich 5 Schwingungen zeigt, während für einen XCr(CO)₅-Komplex der Symmetrie C_{4v} nur 3 Banden zu erwarten sind²⁴⁾. Die Symmetrierniedrigung durch den Liganden S(R)—ER'_n ist also ausgeprägt genug, alle 5 möglichen CO-Schwingungen IR-aktiv werden zu lassen. Während 4 CO-Valenzschwingungen in Cr(CO)₅-Komplexen schon in einigen Fällen beobachtet wurden^{11,25,26,27)}, ist dies der erste Fall

21) T. D. Coyle und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4138 (1961).

22) R. L. Richards und A. Thompson, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 1248.

23) H. Vahrenkamp, unveröffentlichte Ergebnisse.

24) L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

25) C. S. Kraihanzel und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **2**, 533 (1963).

26) S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5573 (1967).

27) B. W. Cook, R. Jackson, R. G. J. Miller und D. T. Thompson, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 25.

Tab. 2. IR-Spektren der Verbindungen $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3) - ER_n$ im Bereich der CO-Valenzschwingungen (Messungen in 0.1 mm-Flüssigkeitsküvetten in Cyclohexan-Lösung)

ER_n	$A_1(2)$ [cm $^{-1}$]	B_1 [cm $^{-1}$]	E	$A_1(1)$ [cm $^{-1}$]
Li ^{a)}	2052 s	1982 ss, Sch	1931 sst	1917 sst
MgBr · O(C ₂ H ₅) ₂	2068 ss	1985 m	1947 st	1936 m
B(CH ₃) ₂	2069 s	1984 m	1944 sst	1934 sst
CH ₃	2070 s	1987 s	1947 sst	1938 st
Sn(CH ₃) ₃	2071 s	1981 s	1941 sst	1935 sst
SCH ₃	2072 m	1985 m	1950 sst	1937 st
Fe(CO) ₂ C ₅ H ₅ ^{b)}	2065 m	1988 m	1935 st	1926 st
Au · P(C ₆ H ₅) ₃	2060 s	1972 ss	1925 sst	1905 s

^{a)} In Äther.^{b)} Sonstige Banden 2041 m, 2010 s, 1998/cm m.

einer völligen Aufhebung der IR-Auswahlregeln. An Pentacarbonylmangan-Komplexen wurde dagegen schon mehrfach über 5 CO-Schwingungen berichtet^{16,28,29)}. Die Zuordnung der Banden in Tab. 2, die mit der Notation für eine C_{4v}-Symmetrie gegeben wird, war für A₁ (2) und B₁ wegen ihrer isolierten Lage einfach und wurde analog zu *Kraihanzel* und *Cotton*²⁵⁾ sowie *Orgel*²⁴⁾ vorgenommen. Bei den meist sehr nahe beieinander liegenden A₁ (1)- und E-Banden wurde die Auswahl auf Grund von Intensitäts- und Bandensymmetriebetrachtungen getroffen. Bei drei beobachteten Banden wurden die zwei gleich intensiven als E-Banden und die danebenliegende schwächere als A₁ (1)-Bande bezeichnet. Bei zwei beobachteten Banden wurde die (meist wesentlich) intensitätsschwächere als A₁ (1) zugeordnet. Einige der Spektren zeigen 25–35/cm unterhalb der starken E-Banden noch eine sehr schwache Absorption. Diese wurde ¹³C-Satelliten zugeschrieben, die in diesem Abstand zu erwarten sind.

Zur Ausdeutung der Spektren wird auf die Diskussion der σ - und π -Effekte in Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen Bezug genommen. Obwohl frühere, rein empirische Verfahren zur Deutung der IR-Spektren von Lewis-Base-substituierten Metallcarbonyl-Komplexen³⁰⁾ inzwischen durch Kraftkonstantenberechnungen auf eine bessere theoretische Basis gestellt wurden^{25,31–34)}, fehlt bis heute ein eindeutiges Verfahren zur Unterscheidung des σ - und π -Anteils in der Metall-Ligand-Bindung und seines Einflusses auf die CO-Valenzschwingungen. Daher kann auch die *Grahamsche* Ermittlung von σ - und π -Parametern³⁵⁾ nur als eine empirische Erweiterung der *Cotton-Kraihanzel-Rechnungen*³¹⁾ angesehen werden. Es wird deshalb hier nicht versucht, aus den beobachteten ν CO-Werten getrennte σ - und π -Anteile in der Cr—S-Bindung abzuleiten, sondern es wird nur ihr kombinierter Effekt betrachtet.

²⁸⁾ F. A. Hartman und A. Wojciecki, Inorg. Chem. **7**, 2171 (1968).²⁹⁾ J. B. Wilford und F. G. A. Stone, Inorg. Chem. **4**, 389 (1965).³⁰⁾ W. D. Horrocks jr. und R. C. Taylor, Inorg. Chem. **2**, 723 (1963).³¹⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).³²⁾ F. A. Cotton, Inorg. Chem. **3**, 702 (1964).³³⁾ F. A. Cotton, A. Musco und G. Yagupsky, Inorg. Chem. **6**, 1357 (1967).³⁴⁾ R. J. Angelici und M. D. Malone, Inorg. Chem. **6**, 1731 (1967).³⁵⁾ W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **7**, 315 (1968).

In den Komplexen $(CO)_5Cr \cdot S(R) - ER_n$ wird eine Erhöhung der Elektronegativität von E eine Erniedrigung des σ -Donorvermögens und eine Erhöhung des π -Akzeptorvermögens am Schwefel zur Folge haben. In summa wird damit eine Verschiebung der Elektronen vom Chrom zum Schwefel hin eintreten. Diese Verschiebung wirkt sich auf die C—O-Bindungen dahingehend aus, daß mit zunehmender Elektronenwanderung zum Schwefel hin der C—Cr-Bindungsgrad ab- und der O—C-Bindungsgrad zunimmt. Dieser Effekt sollte naturgemäß infolge des *trans*-Effektes für die CO-Gruppen *trans* zum Liganden wesentlich ausgeprägter sein als für die anderen CO-Gruppen.

Tab. 3. CO-Valenzschwingungen in Komplexen
 $(CO)_5Cr \cdot S(CH_3) - ER_n$ im Vergleich mit der Elektronegativität von E

ER_n	Elektro-negativität von E ³⁶⁾	$\nu A_1 (1)$ [cm ⁻¹]	$\nu A_1 (2)$ [cm ⁻¹]
Li	1.0	1883	2052
MgBr · O(C ₂ H ₅) ₂	1.2	1936	2068
Au · P(C ₆ H ₅) ₃	1.4	1905	2060
Fe(CO) ₂ C ₅ H ₅	1.6	1920	2065
Sn(CH ₃) ₃	1.7	1922	2071
B(CH ₃) ₂	2.0	1924	2069
SCH ₃	2.4	1937	2072
CH ₃	2.5	1938	2070

In Tab. 3 ist als Maß für den induktiven Einfluß des Substituenten am Schwefel in $(CO)_5Cr \cdot S(R) - ER_n$ die Elektronegativität³⁶⁾ von E gewählt und gegen die beiden vollsymmetrischen CO-Schwingungen A₁ (1) und A₁ (2) aufgetragen. Deutlich ist der direkte Einfluß auf die *trans*-ständige CO-Gruppe zu erkennen, der sich an der angenäherten Proportionalität von Elektronegativität und $\nu A_1 (1)$ zeigt, von der nur die Magnesiumverbindung abweicht. Die Bandenlage bei der Lithiumverbindung beweist, daß hier ein Cr(CO)₅SCH₃⁻-Anion vorliegt, denn $\nu A_1 (1)$ und $\nu A_1 (2)$ entsprechen fast denen des Anions Cr(CO)₅J⁻³⁷⁾. Die Verbindungen **6** und **9** mit den höchstliegenden CO-Frequenzen reichen andererseits nicht annähernd an Verbindungen mit stark induktivem Effekt wie etwa (CO)₅Cr · PF₃ ($\nu A_1 (1) = 1990/\text{cm}$, $\nu A_1 (2) = 2104/\text{cm}$)³⁸⁾ heran. Vielmehr entsprechen die elementorganischen Mercaptid-Liganden hinsichtlich ihres Einflusses auf die CO-Frequenzen etwa den Organophosphinen²⁶⁾.

Der Gang in $\nu A_1 (2)$ (vgl. Tab. 3) schließt sich zwar in seiner Richtung dem von $\nu A_1 (1)$ an, ist jedoch weniger ausgeprägt und unregelmäßiger. Dies ist nicht unerwartet, denn die Übertragung elektronischer Effekte auf *cis*-ständige Liganden in oktaedrischen Komplexen ist geringfügiger³⁵⁾ als die *trans*-Wechselwirkung.

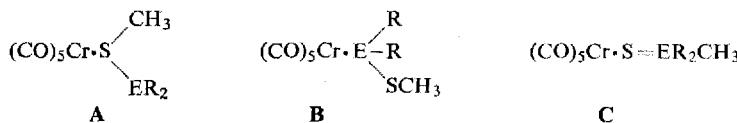
³⁶⁾ A. L. Allred und E. G. Rochow, J. inorg. nuclear Chem. **5**, 264 (1958).

³⁷⁾ E. Lindner und H. Behrens, Spectrochim. Acta **23A**, 3025 (1967).

³⁸⁾ R. J. Clark und P. I. Hoberman, Inorg. Chem. **4**, 1771 (1965).

**Zur Struktur von $(CO)_5Cr \cdot (C_6H_5)_2P-SCH_3$ (7) und
 $(CO)_5Cr \cdot (CH_3)_2As-SCH_3$ (8)**

Für die Verbindungen 7 und 8 kommen grundsätzlich drei Strukturen in Betracht:



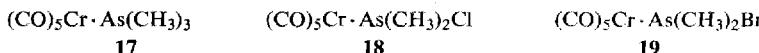
Von der Darstellung her wäre Struktur A zu erwarten, doch ist zur Umlagerung in Struktur B nur eine 1.2-Verschiebung der $Cr(CO)_5$ -Gruppe und zur Umlagerung von A in C nur eine 1.2-Verschiebung der CH_3 -Gruppe erforderlich. Für beide Umlagerungen ist nur eine geringe Aktivierungsenergie anzunehmen. In der Tat erhält man bei der Umsetzung (10) und (11) nicht den Verbindungstyp A, sondern B, d. h. die 1.2-Verschiebung von $Cr(CO)_5$ ist gegenüber der CH_3 -Verschiebung begünstigt. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen beweisen, daß in beiden Fällen das Reaktionsprodukt tatsächlich Struktur B hat.

Relativ einfach ist Struktur C auszuschließen. Im Falle von 8 C dürfte nur ein Signal im Protonenresonanz-Spektrum auftreten. Das ist nicht der Fall. Demnach kommen nur die Isomeren A und B in Frage. Für 7 wurde durch unabhängige Synthese des gelben, kristallinen, sehr stabilen 16 nach (22) Struktur C ausgeschlossen.



Diese Verbindung ist unseres Wissens der erste Vertreter eines Metalcarbonyl-Phosphinsulfids, während Übergangsmetallsalze mit koordiniertem R_3PS und R_3AsS bekannt sind³⁹⁾. Charakteristisch für 16 ist die Erniedrigung der P—S-Schwingung um $30/cm$ auf $584/cm$ gegenüber der P—S-Schwingung des freien Liganden⁴⁰⁾.

Die Entscheidung zugunsten von Struktur B für 7 und 8 wurde nun mit Hilfe spektroskopischer und chemischer Methoden gefällt. In Tab. 4 sind ihre 1H -NMR-Spektren sowie die einiger Vergleichsverbindungen angeführt. Auffallend ist für 7 die starke positive Verschiebung des SCH_3 -Signals gegenüber dem freien Liganden. 7 fällt in dieser Hinsicht aus der Reihe der anderen Mercapto-Komplexe heraus, was für 8 nicht der Fall ist. Deshalb wurden die Arsin-Komplexe 17, 18 und 19 zum



Vergleich dargestellt, um aus der chemischen Verschiebung des $AsCH_3$ -Signals Analogieschlüsse treffen zu können. Die Daten in Tab. 4 lassen jedoch erkennen, daß bei den Methylarsin-Komplexen nicht die Regelmäßigkeiten auftreten, die in den 1H -NMR-Spektren der Methylmercapto-Komplexe beobachtet wurden (vgl. Tab. 1). Die relativ konstante Verschiebung des SCH_3 -Signals bei der Komplexierung tritt für die $AsCH_3$ -Signale nicht ein; deshalb erlauben die 1H -NMR-Spektren keine Strukturzuordnung für 8.

³⁹⁾ A. M. Brodie, S. H. Hunter, G. A. Rodley und C. J. Wilkins, J. chem. Soc. [London] A 1968, 2039.

⁴⁰⁾ R. A. Zingaro, Inorg. Chem. 2, 192 (1963).

Tab. 4. ^1H -NMR-Spektren von **7**, **8** und einigen Vergleichsverbindungen (Benzol, i. TMS)

Verbindung	$\delta(\text{SCH}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{AsCH}_3)$ bzw. $\delta(\text{PCH}_3)$ [ppm]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{SCH}_3$	—1.94 a)	
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{SCH}_3$ (7)	—1.36 b)	
$\text{S}=\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		—1.89 c)
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{S}=\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (16)		—1.76 d)
$(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{SCH}_3$	—2.00	—1.09
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{SCH}_3$ (8)	—1.70	—1.12
$(\text{CH}_3)_3\text{As}$		—0.78
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_3$ (17)		—0.75
$(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$		—1.19
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (18)		—1.45
$(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$		—1.32
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (19)		—1.52

a) $J(\text{PSCH}) = 11.2$ Hz.b) $J(\text{PSCH}) = 8.1$ Hz.c) $J(\text{PCH}) = 13.3$ Hz.d) $J(\text{PCH}) = 12.0$ Hz.Tab. 5. ^{31}P -NMR-Spektren einiger S-haltiger Phosphine und ihrer Pentacarbonylchrom-Komplexe (Benzol, ext. 85 proz. Phosphorsäure als Standard)

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{SCH}_3$	—30.1
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{SCH}_3$ (7)	—82.0
$\text{S}=\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—34.2
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{S}=\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (16)	—44.6

Stark zugunsten von Struktur **7B** sprechen die ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 5). Während sich die chemische Verschiebung des Liganden $\text{S}=\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bei der Bindung an eine $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe nur um —10 ppm verändert, tritt bei der Komplexierung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSCH}_3$ eine Veränderung um —52 ppm ein. Dies wäre bei einer Bindung an den Schwefel nicht zu erwarten, entspricht jedoch recht genau den bei der Bildung von Chrompentacarbonyl-organophosphin-Komplexen beobachteten Verschiebungen^{26,41)}.

Die IR-Spektren (Tab. 6) erlauben für **7** und **8** eine weitere Sicherstellung der Struktur **B**. Das Spektrum von **7** stimmt in Bandenzahl, Bandenlage und Intensität praktisch mit dem von $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ überein. Besonders die Tatsache, daß die $\text{A}_1(1)$ -Schwingung unter der E-Bande verborgen ist und damit wesentlich höher liegt als bei den Mercapto-Komplexen (vgl. Tab. 2), spricht dafür, daß in **7** eine Cr—P-Bindung vorliegt. **16** ($=7\text{C}$) unterscheidet sich von **7** durch die niedrige Lage der $\text{A}_1(1)$ -Schwingung und hebt sich auch dadurch sowohl von den Phosphin- als auch von den Mercapto-Komplexen ab.

⁴¹⁾ E. Moser, E. O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss und E. Louis, J. organomet. Chem. **19**, 377 (1969).

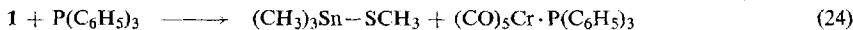
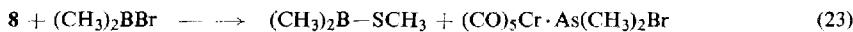
Tab. 6. IR-aktive CO-Valenzschwingungen von **7** und **8**
sowie von einigen Vergleichsverbindungen
(0.1 mm-Flüssigkeitsküvetten, Cyclohexanlösung)

Verbindung		A ₁ (2) [cm ⁻¹]	B ₁ [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]	A ₁ (1) [cm ⁻¹]
(CO) ₅ Cr · P(C ₆ H ₅) ₂ —SCH ₃	(7)	2065 m	1982 ss	1950 sst	—
(CO) ₅ Cr · P(C ₆ H ₅) ₃		2065 m	1980 ss	1940 sst	—
(CO) ₅ Cr · S=P(CH ₃)(C ₆ H ₅) ₂	(16)	2070 m	1988 st	1943/1934 sst	1913 st
(CO) ₅ Cr · As(CH ₃) ₃	(17)	2065 s	—	1944 sst	(1944)
(CO) ₅ Cr · As(CH ₃) ₂ —SCH ₃	(8)	2072 m	1987 s	1945 sst	1953 st, Sch
(CO) ₅ Cr · As(CH ₃) ₂ Br	(19)	2074 m	1999 m	1951 sst	1967 st
(CO) ₅ Cr · As(CH ₃) ₂ Cl	(18)	2076 m	2000 m	1953 sst	1968 st

Deutlich lassen die IR-Spektren der vier Arsin-Komplexe in Tab. 6 erkennen, daß **8** zu dieser Verbindungsklasse gehört. Im Gegensatz zu allen anderen bisher betrachteten Komplexen liegt nämlich die A₁(1)-Bande gleich hoch oder höher als die unaufgespaltene E-Schwingung. Das stetige Ansteigen der CO-Bandenlagen (speziell A₁(1)) innerhalb dieser Reihe mit der Elektronegativität des Substituenten X in (CH₃)₂As—X verdeutlicht darüber hinaus, daß sich **8** zwischen die Komplexe **17** und **19** einordnet. Damit sprechen insbesondere die IR-Spektren für Struktur **B** der Komplexe **7** und **8**.

Diese aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturen werden auch durch das chemische Verhalten bestätigt. Versuche, durch unabhängige Synthese zu von **7** und **8** verschiedenen Produkten zu gelangen, schlugen fehl. Umsetzungen von Cr(CO)₅·THF mit (C₆H₅)₂PSCH₃ und mit (CH₃)₂AsSCH₃ führen zu denselben Produkten, die auch nach (10) und (11) erhalten wurden. Ebenso resultiert aus der Umsetzung von (CO)₅Cr · As(CH₃)₂Cl mit (CH₃)₃SnSCH₃ das bekannte **8**. Somit entsteht bei allen Darstellungen von **7** und **8** nur die thermodynamisch stabilste Form der Struktur **B**.

Sowohl **7** als auch **8** reagieren nicht mit Schwefel. Das läßt besonders für **7** nur den Schluß zu, daß das freie Elektronenpaar am Phosphor blockiert ist. Denn im Gegensatz zu **7** lagert der freie Ligand (C₆H₅)₂PSCH₃ rasch Schwefel zu (C₆H₅)₂P(S)SCH₃²³⁾ an. Dagegen nimmt (CH₃)₂AsSCH₃ keinen Schwefel zu (CH₃)₂As(S)SCH₃ auf²³⁾. Schließlich erhärtet auch die Umsetzung von **8** mit (CH₃)₂BBr die Struktur **B**. Man erhält nämlich nach (23) (CO)₅Cr · (CH₃)₂AsBr und (CH₃)₂B—SCH₃. Läge für **8** hingegen Struktur **A** vor, so müßte aus dieser Reaktion (CO)₅Cr · S(CH₃)—B(CH₃)₂ und (CH₃)₂AsBr resultieren. **7** ist gegenüber (CH₃)₂BBr unreakтив, so daß dieser Strukturbeweis auf **7** nicht anwendbar ist.



Die Tatsache, daß für **7** die phosphorgebundene Struktur **B** stabiler ist als die schwefelgebundene Struktur **A**, wird durch die Umsetzung von **1** mit Triphenylphosphin erhärtet, bei der nach (24) glatt (CH₃)₃Sn—SCH₃ abgespalten und (CO)₅Cr · P(C₆H₅)₃ gebildet wird.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth gilt unser aufrichtiger Dank für die hilfsbereite Förderung dieser Arbeit durch anregende Diskussionen und Sachmittel des Instituts.

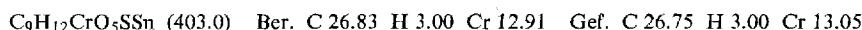
Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasser- und sauerstoff-frei. Zur Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente ein Varian A 60-, von ^{11}B - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren ein Varian HA 100-Kernresonanzspektrometer. IR-Spektren wurden mit Beckman IR 10- und Perkin-Elmer IR 21-Geräten erhalten und mit Hilfe von Wasser- bzw. CO-Banden intern kalibriert.

Sämtliche Ausgangsmaterialien erhielt man nach Literaturvorschriften. Über Darstellung und Reaktionen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{SCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{SCH}_3$ ²³⁾ wird gesondert berichtet. Die Chrompentacarbonyl-Komplexe von $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$ (**18** und **19**) resultierten nach einer Vorschrift von Strohmeier und Müller⁹⁾.

Trimethylzinnmethylmercaptid-pentacarbonylchrom(0) (1): 2.50 g (11.3 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 2.54 g (12 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{SCH}_3$ wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran unter Röhren, Wasserkühlung und Stickstoffdurchleiten mit einem Quarz-Hochdruckbrenner, Typ Hanau Q 150, 6 Stdn. bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels sublimierte man nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien bei Raumtemp. i. Hochvak. ab. Abgeschiedenes Chrom ließ sich nach Lösen des Rückstandes in 100 ccm Pentan abfiltrieren. Nach Einengen des Filtrats auf etwa 20 ccm erhielt man beim Abkühlen auf -40° 4.40 g (96 %) zitronengelbe Kristalle von **1** vom Schmp. 25°.

Ähnlich gute Ausbeuten wurden erzielt, wenn zuerst durch Bestrahlung eine Lösung von $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$ ⁹⁾ dargestellt und diese dann mit einem geringen Überschuß an $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{SCH}_3$ versetzt wurde.

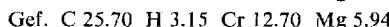


Trimethylzinnäthylmercaptid-pentacarbonylchrom(0) (2): 2.00 g (9.1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 3.4 g (15 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{SC}_2\text{H}_5$ und 100 ccm Tetrahydrofuran wurden wie oben bestrahlt und vom Lösungsmittel befreit. Nach Auflösen in Pentan, Filtrieren und Eindampfen hinterblieben 3.55 g (93 %) nicht ganz analysenreines **2** als hellgelbes Öl. Da die Verbindung nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und sich bei der Hochvak.-Destillation oder Chromatographie an Kieselgel zersetzte, dienten Spektren und Reaktionen zum Konstitutionsbeweis.

Lithiummethylmercaptid-pentacarbonylchrom(0) (3): Zu 1.00 g (2.50 mMol) **1** in 5 ccm Äther wurden unter Röhren 2.50 mMol einer 1.5 m LiCH_3 -Lösung in Äther getropft. Es bildete sich eine tiefrote Lösung, deren IR- und NMR-Spektren die Bildung von **3** und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ sowie den vollständigen Verbrauch von **1** und LiCH_3 beweisen. Beim Entfernen des Lösungsmittels trat Zersetzung ein. Den Konstitutionsbeweis für **3** liefert die Umsetzung mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$ (s. u.).

Magnesiumbromidmethylmercaptid-pentacarbonylchrom(0)-Diäthyläther (4): Zu einer Lösung von 0.66 g (1.64 mMol) **1** in 10 ccm Äther wurden unter Röhren 1.64 mMol einer 1.35 m CH_3MgBr -Lösung in Äther getropft. Nach einigen Min. trat Trübung ein und orangegelbe Kristalle schieden sich ab. Sie wurden abgesaugt, mit 1 ccm Äther gewaschen und kurz i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.51 g (74 %), Schmp. 127–129° (Zers.).

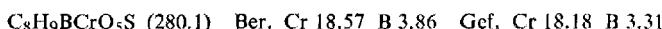
Bei Aufschämmung von **4** in Hostaflon trat Zersetzung ein, das anschließend aufgenommene IR-Spektrum zeigte jedoch für Äther typische Banden.



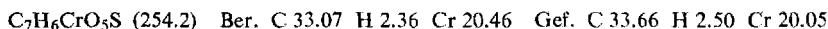
Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird weiterhin durch Umsetzung mit $(CO)_5MnBr$ sowie $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ bewiesen (s. u.).

Dimethylbormethylmercaptid-pentacarbonylchrom(0) (5): Zu 0.30 g (0.75 mMol) **1** in 2 ccm Benzol wurden unter Röhren 91 mg (0.75 mMol) $(CH_3)_2BBr$ in 2 ccm Benzol getropft. Nach einigen Min. wurde filtriert, rasch das Lösungsmittel abgezogen und kurz i. Hochvak. belassen. Das zurückbleibende, orangefarbene Öl (0.14 g, 68%) zersetzt sich so schnell unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung, daß nur eine sofortige Analyse befriedigende Werte lieferte. In Lösung war **5** dagegen relativ stabil, so daß einwandfreie IR- und NMR-Spektren erhalten wurden.

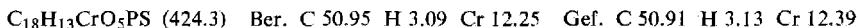
^{11}B -NMR, gegen $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$: $\delta = -72.9$ ppm in Benzol und -74.3 ppm in Cyclohexan. (Freier Ligand $(CH_3)_2B-SCH_3$ $\delta = -73.6$ ppm.)



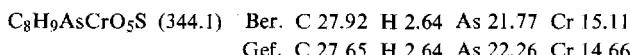
Dimethylsulfid-pentacarbonylchrom(0) (6): 0.48 g (1.20 mMol) **1** und 1 ccm CH_3J in 10 ccm Benzol wurden 2 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Entfernen der i. Öl-pumpenvak. flüchtigen Bestandteile wurden **6** und $(CH_3)_3SnJ$ bei Raumtemp. i. Hochvak. in 3 Stdn. abkondensiert. Es hinterblieb eine geringe Menge eines orangefarbenen Feststoffes, dessen IR-Spektrum im CO-Bereich (1962 sst, 1818/cm sst) auf eine Verbindung des Typs $(CO)_3CrX_3$ hindeutet. Das Kondensat wurde zur Entfernung von $(CH_3)_3SnJ$ in Benzol aufgenommen und die Lösung mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Erneutes Umkondensieren bei $25/10^{-4}$ Torr ergab 0.11 g (36%) **6** als gelbes Öl, Schmp. 9°. Ein mit **6** identisches Produkt wurde bei Umsetzung von $Cr(CO)_6$ mit $S(CH_3)_2$ nach dem indirekten⁹⁾ photochemischen Verfahren erhalten.



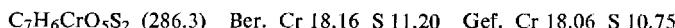
(Methylmercapto-diphenyl-phosphin)-pentacarbonylchrom(0) (7): 0.95 g (2.35 mMol) **1** und 0.52 g (2.35 mMol) $(C_6H_5)_2PCl$ in 10 ccm Benzol wurden 2 Stdn. gerührt. Nach Filtern und Abkondensieren aller i. Hochvak. flüchtigen Bestandteile hinterblieben 0.90 g (91%) spektroskopisch reines **7** als blaßgelbes Öl. Versetzen mit 1 ccm Pentan und Anreiben lieferte daraus 266 mg (27%) analysenreines gelblichweißes Kristallpulver, Schmp. 74°.



(Methylmercapto-dimethyl-arsin)-pentacarbonylchrom(0) (8): Zu 1.00 g (2.50 mMol) **1** in 10 ccm Benzol wurden unter Röhren 0.35 g (2.50 mMol) $(CH_3)_2AsCl$ in 5 ccm Benzol getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen i. Hochvak. wurde aus Petroläther (Siedebereich 80–110°) umkristallisiert: 0.48 g (56%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 53–54°.



Dimethyldisulfid-pentacarbonylchrom(0) (9): Zu 0.57 g (1.41 mMol) **1** in 5 ccm Benzol tropften unter Röhren 0.17 g (1.41 mMol) CH_3SCl in 5 ccm Benzol. Es wurde filtriert, rasch das Lösungsmittel abgezogen und kurz i. Hochvak. getrocknet. Es hinterblieben 0.31 g (76%) rotbraunes Öl. Wegen der mit **5** vergleichbaren Instabilität ergaben nur sofort ausgeführte Analysen brauchbare Werte.



Umsetzung von **1 mit Cl_2 :** 51 mg (0.125 mMol) **1** in 5 ccm Cyclohexan wurden langsam mit 0.125 mMol einer 0.1 m Lösung von Cl_2 in Cyclohexan versetzt. Die Lösung färbte sich sofort rot, dann grün; schließlich fiel ein flockiger, dunkler Niederschlag aus. IR- und NMR-

Spektrum der klaren Lösung zeigten nur die Anwesenheit von **1** neben viel $\text{Cr}(\text{CO})_6$ an. Nach Zugabe von weiteren 0.1 mMol Cl_2 war in der Lösung nur noch $\text{Cr}(\text{CO})_6$ enthalten. Der Niederschlag löste sich nicht in organischen Lösungsmitteln.

(*Cyclopentadienyldicarbonyleisen-methylmercaptid*)-pentacarbonylchrom(0) (**10**)

a) Aus **1** und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$: 0.78 g (1.94 mMol) **1** und 0.41 g (1.94 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$ wurden in 20 ccm Benzol 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels löste man den Rückstand in 50 ccm Cyclohexan und filtrierte heiß. Beim Abkühlen kristallisierten 0.72 g (89 %) dunkelrotbraunes **10**, Schmp. 81–82°.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrFeO}_7\text{S}$ (416.1) Ber. C 37.52 H 1.94 Cr 12.50 Fe 13.42
Gef. C 37.58 H 2.10 Cr 12.78 Fe 13.61

b) Aus **3** und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$: Zu einer Lösung von 2.50 mMol **3** in 5 ccm Äther und 5 ccm Benzol tropften unter Röhren 0.53 g (2.50 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$. Dabei fiel sofort ein weißer LiCl-Niederschlag aus. Aufarbeitung und Umkristallisation wie oben ergaben 0.48 g (46 %) **10**.

c) Aus **4** und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$: Eine Suspension von 0.14 g (0.41 mMol) **4** und 0.09 g (0.4 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$ in 20 ccm Benzol wurde 2 Stdn. gerührt, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Umlösen aus Cyclohexan lieferte 0.08 g (ca. 47 %) rotbraunes **10**, Schmp. 80–82°.

(*Cyclopentadienyldicarbonyleisen-äthylmercaptid*)-pentacarbonylchrom(0) (**11**): 700 mg **2** (1.66 mMol) und 350 mg (1.66 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$ ließ man in 15 ccm Benzol 1 Tag bei Raumtemp. stehen. Nach Filtrieren und Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. wurde in 200 ccm Hexan aufgenommen und heiß filtriert. Eindampfen auf 20 ccm ergab 230 mg (32 %) purpurfarbiges, kristallines **11**, Schmp. 79°. Erneutes Umlösen lieferte zentimeterlange, dunkle Nadeln.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrFeO}_7\text{S}$ (430.1) Ber. C 39.09 H 2.34 Cr 12.09 Fe 12.98 S 7.45
Gef. C 40.41 H 2.52 Cr 12.61 Fe 13.34 S 7.69

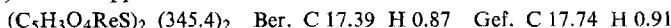
Die IR-Spektren von **10** und **11** enthalten außer den Banden der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe noch 3 mittelstarke Schwingungen zwischen 2050 und 1990/cm, von denen jedoch nur 2 der $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Gruppe zuzuordnen sind. Die Herkunft der dritten Bande ist noch ungeklärt.

Umsetzung von **1** mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$: 0.50 g (1.24 mMol) **1** und 0.35 g (1.24 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ in 10 ccm Benzol wurden über Nacht gerührt. Nach Verjagen des Benzols i. Vak. erbrachte das Umkristallisieren aus Pentan ein hellbraunes Produkt, dessen IR-Spektrum (4 mittlere bis starke Banden bei 2075, 2014, 2001, 1966/cm) und Zers.-P. ($\approx 120^\circ$) den von Treichel, Morris und Stone¹⁸⁾ für $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{SC}_2\text{H}_5]_2$ (**12**) angegebenen Werten entsprechen. Das abkondensierte Benzol enthielt laut IR-Spektrum viel $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

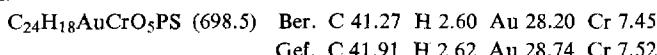
Umsetzung von **4** mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$: 0.10 g (0.29 mMol) **4** wurden in 20 ccm Benzol suspendiert und 0.08 g (0.29 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ zugegeben, über Nacht gerührt, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die Reaktion verlief ohne Gasentwicklung, und das abkondensierte Benzol enthielt wiederum viel $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Das aus Pentan umkristallisierte Reaktionsprodukt entsprach im Zers.-P. und IR-Spektrum dem oben erhaltenen $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{SC}_2\text{H}_5]_2$ (**12**).

Umsetzung von **2** mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$: 0.31 g (0.75 mMol) **2** und 0.20 g (0.75 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ in 5 ccm Benzol wurden 10 Stdn. stehengelassen. Keine Gasentwicklung. Nach Entfernen des Benzols kondensierte man die flüchtigen Bestandteile bei 10^{-2} Torr ab. IR- und NMR-Spektrum des Kondensats wiesen es als Gemisch von $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aus. Der Rückstand wurde aus Pentan umkristallisiert. Es resultierten 95 mg (56 %) gelbes $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{SC}_2\text{H}_5]_2$ (**13**)¹⁸⁾, das anhand seines IR-Spektrums charakterisiert wurde.

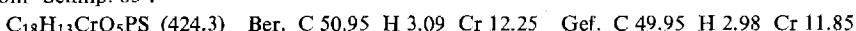
Bis(methylmercapto-tetracarbonylrhenium) (14): 68 mg (0.17 mMol) **1** und 61 mg (0.17 mMol) *Re(CO)₅Cl* wurden in 1 ccm Äthylenglycoldimethyläther 10 Min. auf 80° erhitzt. (Bei tieferer Temperatur oder in Benzol trat keine Reaktion ein.) Es wurde keine Gasentwicklung beobachtet. Nach Filtrieren der heißen Lösung kristallisierte beim langsamem Abkühlen ein schmutzig-weißes Kristallpulver aus, das mit wenig Pentan gewaschen wurde. Daraus ließ sich i. Hochvak. *Cr(CO)₆* absublimieren. Zurück blieben 41 mg (70%) **14**. Die Verbindung zersetzt sich unter Beschlägen des Schmelzpunkttröhrchens bei etwa 150°. — IR, CO-Bereich, C₆H₁₂: 2094 (m), 2015 (st), 1993 (m), 1956/cm (st). — ¹H-NMR (Benzol, int. TMS): δ = 2.25 ppm.



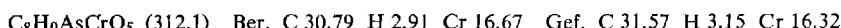
(Triphenylphosphingold-methylmercaptid)-pentacarbonylchrom(0) (15): 86 mg (0.21 mMol) **1** und 98 mg (0.20 mMol) (C₆H₅)₃P·AuCl in 2 ccm Benzol wurden 1 Stde. gerührt. Anschließend wurden i. Hochvak. alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Das hinterbleibende hellgelbe Öl kristallisierte beim Anreiben mit Pentan. Filtrieren und Waschen mit Pentan lieferte 125 mg (90%) hellgelbes, feinkristallines **15**, das sich bei etwa 110° schwarz färbte, ohne zu schmelzen.



Methyldiphenylphosphinsulfid-pentacarbonylchrom(0) (16): 116 mg (0.50 mMol) S=P(CH₃)-(C₆H₅)₂ versetzte man mit 0.5 mMol einer Lösung von (CO)₅Cr·OC₄H₈ in 10 ccm Tetrahydrofuran. Die Lösung hellte dabei nach Gelb auf. Die Lösung des nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen i. Hochvak. hinterbleibenden braunen Öls in 5 ccm Petroläther (80–110°) wurde heiß filtriert. Aus der Lösung kristallisierten 92 mg (42%) gelbe Nadeln vom Schmp. 85°.



Trimethylarsin-pentacarbonylchrom(0) (17): Zu 344 mg (1.04 mMol) (CO)₅Cr·As(CH₃)₂Cl in 5 ccm Äther wurden unter Rühren 1.1 mMol einer 1.5 m Lösung von LiCH₃ in Äther getropft. Es schied sich sofort weißes LiCl ab. Dieses wurde mit Wasser ausgeschüttelt, Äther und flüchtige Bestandteile wurden kurzzeitig i. Hochvak. entfernt und der Rückstand bei 25°/10⁻⁴ Torr sublimiert: 218 mg (66%) **17** vom Schmp. 51–52°, farbloses Pulver.



Umsetzung von (CO)₅Cr·OC₄H₈ mit (C₆H₅)₂P—SCH₃ und (CH₃)₂As—SCH₃: Jeweils äquimolare Mengen von (CO)₅Cr·OC₄H₈ und Ligand wurden in Tetrahydrofuran vereinigt. Sofortige Reaktion gab sich durch Farbaufhellung zu erkennen. Die Lösungen wurden wie bei der Darstellung von **7** bzw. **8** aufgearbeitet. Es resultierten in hoher Ausbeute mit **7** bzw. **8** identische Produkte.

Umsetzung von (CO)₅Cr·As(CH₃)₂Cl mit (CH₃)₃Sn—SCH₃: 200 mg (0.60 mMol) (CO)₅Cr·As(CH₃)₂Cl und 128 mg (0.60 mMol) (CH₃)₃Sn—SCH₃ in 2 ccm Benzol wurden kurz gerührt. Aufarbeitung, wie bei **8** beschrieben, lieferte ein mit **8** identisches Produkt.

*Umsetzung von **7** bzw. **8** mit Schwefel:* 170 mg (0.40 mMol) **7** und 13 mg (0.40 g-Atom) Schwefel sowie 230 mg (0.67 mMol) **8** und 21 mg (0.67 g-Atom) Schwefel in jeweils 1 ccm Benzol reagierten in 24 Stdn. bei 80° nicht miteinander. Aus den Lösungen kristallisierte nach Zusatz eines Impfkristalls der Schwefel wieder aus, und nach Abfiltrieren von Zersetzungprodukten konnten die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen werden.

In Vergleichsversuchen wurden die freien Liganden (C₆H₅)₂P—SCH₃ und (CH₃)₂As—SCH₃ mit Schwefel umgesetzt. Während (C₆H₅)₂P—SCH₃ schnell zu S=P(C₆H₅)₂SCH₃²³ reagierte, war (CH₃)₂As—SCH₃ auch nach 24 Stdn. bei 80° in Benzol noch nicht verändert.

Umsetzung von 7 und 8 mit $(CH_3)_2BBr$: 73 mg (0.21 mMol) 8 in 0.5 ccm Benzol wurden mit etwa 25 mg (0.21 mMol) $(CH_3)_2BBr$ versetzt. NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte, daß nach 45 Min. alles 8 verbraucht war. An der Ölpumpe entfernte man nun alle flüchtigen Bestandteile. Das 1H -NMR-Spektrum der abkondensierten Benzollösung bewies die Bildung von $(CH_3)_2B-SCH_3$. IR- und NMR-Spektrum des hellgelben Rückstandes charakterisierten diesen als $(CO)_5Cr \cdot As(CH_3)_2Br$.

7 und $(CH_3)_2BBr$ reagierten auch nach längerem Erwärmen nicht miteinander.

Umsetzung von 1 mit $P(C_6H_5)_3$: 69 mg (0.17 mMol) 1 und 46 mg (0.17 mMol) $P(C_6H_5)_3$ in 1 ccm Benzol wurden 1 Stde. auf 80° erwärmt. Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. lieferte eine benzolische Lösung von $(CH_3)_3Sn-SCH_3$, die NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Der kristalline Rückstand (Schmp. 124°) zeigte das IR-Spektrum von $(CO)_5Cr \cdot P(C_6H_5)_3$ ⁴²⁾.

⁴²⁾ T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3200 (1961).