

Heinrich Vahrenkamp

Metallorganische Lewis-Basen, II<sup>1)</sup>

## Organometallische Schwefelkomplexe des Molybdäns, Mangans, Rheniums und Eisens

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. Juli 1970)



Die Umsetzung von Bis(trimethylzinn)-sulfid (1) mit den Pentacarbonylhalogeniden des Mangans und Rheniums ergibt die Dimeren  $[(CO)_4M-S-Sn(CH_3)_3]_2$  ( $M = Mn, Re$ ). Diese verlieren beim Erhitzen CO unter Bildung der Oligomeren  $[(CO)_3M-S-Sn(CH_3)_3]_n$ . Dabei werden für  $M = Mn$  zwei Isomere isoliert (6a, 7), für die  $n$  wahrscheinlich 3 und 4 ist. Die Trimethylzinngruppe in diesen Verbindungen läßt sich durch die Gruppen  $Mn(CO)_5$ ,  $Re(CO)_5$  und  $Fe(CO)_2C_5H_5$  ersetzen, wobei erstmals Komplexe der Manganreihe mit elementarem Schwefel als Ligand gebildet werden. Mit  $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$  liefert 1 in ungewöhnlicher Reaktion neue Schwefelkomplexe des Molybdäns (3, 4).

Organometallic Lewis Bases, II<sup>1)</sup>

### Organometallic Sulfur Complexes of Molybdenum, Manganese, Rhenium, and Iron

The reaction between bis(trimethyltin) sulfide (1) and the pentacarbonyl halides of manganese and rhenium yields the dimers  $[(CO)_4M-S-Sn(CH_3)_3]_2$  ( $M = Mn, Re$ ). These compounds upon heating lose carbon monoxide to form the oligomers  $[(CO)_3M-S-Sn(CH_3)_3]_n$ . In the case of  $M = Mn$  two isomers are isolated (6a, 7) for which  $n$  is probably 3 and 4. The trimethyltin group in the above compounds can be replaced by the groups  $Mn(CO)_5$ ,  $Re(CO)_5$ , and  $Fe(CO)_2C_5H_5$ . The resulting complexes are the first organometallic compounds of the manganese group containing elemental sulfur as a ligand. An unusual reaction between 1 and  $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$  results in the formation of new sulfur complexes of molybdenum (3, 4).



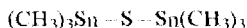
In einer Reihe von Organo-Übergangsmetallkomplexen fungieren substituentenfreie Schwefelatome als Liganden<sup>2,3)</sup>. Diese Komplexe werden meist in geringen Ausbeuten und in unerwarteten Reaktionen gebildet und haben durchweg außergewöhnliche molekulare Strukturen. Besonders fruchtbar war das Studium der Metall-Metall-Wechselwirkung in solchen Komplexen<sup>2)</sup>. Zur Fortführung dieser Studien war es daher von Interesse, weitere metallorganische Schwefelkomplexe in die Hand zu bekommen.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3563 (1970), vorstehend.

<sup>2)</sup> V. A. Uchtman und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 91, 3756 (1969), sowie vorhergehende Publikationen dieser Serie.

<sup>3)</sup> E. W. Abel und B. C. Crosse, Organometallic Chemistry Reviews [Amsterdam] 2, 454 (1967).

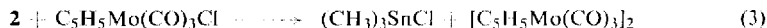
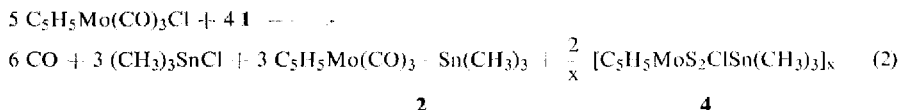
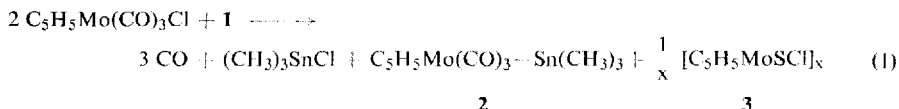
Das synthetische Problem liegt in diesem Fall darin, reaktive Zwischenstufen zu isolieren, die bereits Übergangsmetall und Schwefel enthalten, die aber mit weiteren Übergangsmetallverbindungen zu neuartigen Clustern reagieren. Es ist also als Ausgangsmaterial eine Schwefelverbindung einzusetzen, in der die vom Schwefel ausgehenden Bindungen sukzessive gespalten werden können. Zinn-Schwefel-Bindungen erfüllen diese Forderung; Substanzen mit solchen Bindungen wurden schon mehrfach zur Synthese von Übergangsmetall-Alkylmercapto-Komplexen eingesetzt<sup>1,4-6)</sup>. Substituentenfreier Schwefel müßte sich danach mit Hilfe von Bis(trimethylzinn)-sulfid (**1**) einführen lassen. In der vorliegenden Arbeit werden einige Umsetzungen von **1** mit organometallischen Halogeniden des Molybdäns, Mangans, Rheniums und Eisens beschrieben.



**1**

### Reaktion von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ (**1**) mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$

Als erste Stufe der Reaktion von **1** mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  wäre die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  zu erwarten, die jedoch nicht isoliert werden konnte. Sie ist anscheinend noch wesentlich unbeständiger als das analoge  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3-\text{SCH}_3$ <sup>7)</sup> und zersetzt sich sofort nach ihrer Bildung, möglicherweise durch Reaktion mit einem zweiten Molekül  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ , unter Freisetzung von CO. Dabei werden schwerlösliche kristalline Festkörper gebildet, deren Zusammensetzung von der Wahl des Lösungsmittels abhängt. In 1,2-Dimethoxy-äthan scheidet sich dunkelgrünes  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoSCl}]_x$  (**3**) ab, das in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. In Benzol dagegen fällt eine schwarze Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}_2\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3]_x$  (**4**) aus, die sich ganz geringfügig mit grüner Farbe in Aceton oder 1,2-Dimethoxy-äthan löst. In Lösung verbleiben in beiden Fällen  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  und das bekannte  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  (**2**)<sup>8)</sup>. Erst vollständige Analysen, IR- und Massenspektren erlaubten es, für die beiden Umsetzungen mögliche Reaktionsgleichungen aufzustellen (Gl. 1 und 2). Da das isolierte **2** zunächst für das



<sup>4)</sup> E. W. Abel und B. C. Crosse, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1141.

<sup>5)</sup> P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel und B. C. Crosse, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5251 (1965).

<sup>6)</sup> J. K. Ruff und R. B. King, Inorg. Chem. **8**, 180 (1969).

<sup>7)</sup> R. Haylin und G. R. Knox, Z. Naturforsch. **21b**, 1108 (1966).

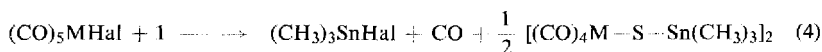
<sup>8)</sup> H. R. H. Patil und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **5**, 1401 (1966).

gesuchte  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{--S--Sn}(\text{CH}_3)_3$  gehalten wurde, wurde es mit weiterem  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  umgesetzt (Gl. 3). Dabei entsteht glatt  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ , ein schönes Beispiel für die Vielseitigkeit der Trialkylzinnmethode.

### Reaktion von **1** mit $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ , $(\text{CO})_5\text{ReCl}$ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$

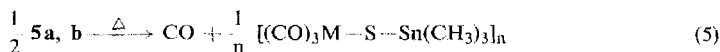
$(\text{CO})_5\text{MnBr}$  und  $(\text{CO})_5\text{ReCl}$  reagieren glatt und quantitativ mit äquimolaren Mengen von **1** (Gl. 4). Das Reaktionsprodukt ist aber in beiden Fällen nicht  $(\text{CO})_5\text{M--S--Sn}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ), sondern das verbrückte Dimer  $[(\text{CO})_4\text{M--S--Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  (**5a**, **b**). Dieser Reaktionsablauf ist nicht unerwartet, denn es ist bekannt<sup>3,9)</sup>, daß die Mercapto-pentacarbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums instabil sind und sich unter Verlust von CO zu den dimeren Tetracarbonyl-Komplexen aggregieren. Die kristallinen Komplexe **5a** (hellorange) und **5b** (hellgelb) sind völlig luft- und feuchtigkeitsstabil.

Umwandlung von **5a** und **5b** in die Tricarbonylkomplexe  $[(\text{CO})_3\text{M--S--Sn}(\text{CH}_3)_3]_n$  (**6a**, **b**) gelingt durch Erhitzen in Lösung (Gl. 5). Diese Umlagerung ist für die Rheniumverbindung praktisch quantitativ, für die Manganverbindung ist sie jedoch von starker Zersetzung begleitet und liefert nur in Cyclohexan identifizierbare Produkte. Dabei treten zwei Isomere **6a** und **7** auf. Während sich die dunkelorange-farbenen Kristalle von **6a** nur bei kurzzeitigem Erhitzen und in sehr geringer Ausbeute bilden, fallen die gelben Kristallfibern von **7** in mäßiger Ausbeute bei längerem Erhitzen an (Gl. 6). Die Zusammensetzung von **6a** ergibt sich aus den Analysendaten, die von **7** aus Vollanalyse und NMR-Spektrum. **6a** löst sich nur unter Erhitzen in Cyclohexan und läßt sich daraus nur als **7** zurückgewinnen. Die Oligomeren **6** und **7** sind wie die Dimere **5** luft- und feuchtigkeitsstabil.



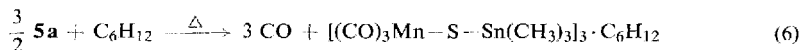
**5a**:  $\text{M} = \text{Mn}$

**b**:  $\text{M} = \text{Re}$



**6a**:  $\text{M} = \text{Mn}$

**b**:  $\text{M} = \text{Re}$



7

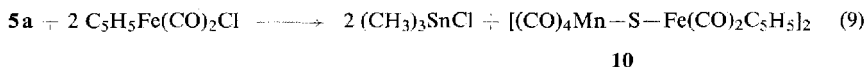
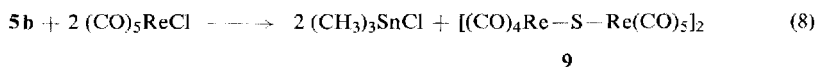
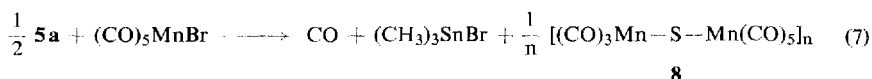
Die Verbindungen **5a** und **5b** sind nun gut geeignete Ausgangsmaterialien für die Synthese mehrkerniger Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe. Die Abspaltung der Trimethylzinngruppe durch Organometallhalogenide wurde an drei Beispielen untersucht und scheint, gemessen an dem Erfolg dieser Umsetzungen, vielfältige Anwendungsmöglichkeiten zu eröffnen.

<sup>9)</sup> P. M. Treichel, J. H. Morris und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] **1963**, 720.

**5a** reagiert langsam mit  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  unter CO-Entwicklung (Gl. 7). Dabei wird bei vorsichtiger Reaktionsführung in geringer Ausbeute ein schwarzer, unlöslicher kristalliner Festkörper **8** isoliert, dessen analytische Zusammensetzung  $[\text{SMn}_2(\text{CO})_8]_n$  ist. **8** zersetzt sich unter Aufhellung bei etwa  $170^\circ$  und wird von Luft sehr langsam unter Bildung eines braunen Pulvers zerstört. Nach seinem IR-Spektrum (s. u.) formulieren wir **8** als  $[(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_5]_n$ .

**5b** reagiert mit  $(\text{CO})_5\text{ReCl}$  ohne Freisetzung von CO. Die Reaktion ist damit unschwer gemäß Gl. (8) zu formulieren und liefert hellrotes kristallines  $[(\text{CO})_4\text{Re}-\text{S}-\text{Re}(\text{CO})_5]_2$  (**9**). **9** ist in organischen Lösungsmitteln relativ gut löslich und ist im Gegensatz zu **8** luftstabil. **8** und **9** sind die ersten bekannten Schwefelkomplexe der Mangangruppe und sind unseres Wissens auch die ersten thermisch stabilen Verbindungen, die am Schwefel gebundene  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - bzw.  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen enthalten<sup>3)</sup>.

Der mehrkernige Übergangsmetall-Schwefel-Komplex mit zwei verschiedenen Metallatomen  $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{S}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$  (**10**) wird aus **5a** und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  gebildet (Gl. 9). **10** ist ein tiefrotbraunes Pulver, das sich in allen organischen Lösungsmitteln außer Alkanen leicht löst. Gemeinsam mit allen in dieser Arbeit beschriebenen neuen Schwefelkomplexen hat **10** die Eigenschaft, sich ohne Schmelzen zu zersetzen, wobei nur eine geringfügige Farbänderung auftritt.



$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$  reagiert zwar in verschiedenen Lösungsmitteln mit **1** unter Bildung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ , doch ließ sich bis jetzt kein Reaktionsprodukt identifizieren. Sowohl in den Reaktionslösungen als auch in gebildeten Niederschlägen ließ sich IR-spektroskopisch das Vorliegen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppen nachweisen, doch waren Versuche zur Isolierung einer Verbindung bis jetzt wegen Zersetzung und der Bildung unsauberer Reaktionsprodukte erfolglos.

### Zur Struktur der Verbindungen

Die Strukturen der dimeren Tetracarbonylverbindungen  $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{SX}]_2$  **5**, **9** und **10** ergeben sich aus den chemischen Analysen und den Spektren. Gemäß einer oktaedrischen Konfiguration der Metallatome M sind nahezu quadratische, planare  $\text{M}_2\text{S}_2$ -Baugerüste zu erwarten, wie es für die  $\text{Mn}_2\text{Br}_2$ -Baeinheit in  $[(\text{CO})_4\text{MnBr}]_2$  durch Kristallstrukturanalyse bewiesen ist<sup>10)</sup>. Die IR-Spektren von **5a** und **5b** entsprechen im Prinzip denen einer *cis*-konfigurierten  $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gruppe, für die bei  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie vier intensive IR-Banden im CO-Bereich auftreten. Die niedrigere Gesamtsymmetrie

<sup>10)</sup> L. F. Dahl und C. H. Wei, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 611 (1963).

des ganzen Moleküls sowie mögliche *syn-anti*-Isomerie an den Schwefelatomen erlauben jedoch eine höhere Anzahl IR-aktiver CO-Valenzschwingungen, die in beiden Fällen auch schwach bis mittelstark auftreten (Tab. 1). Die IR-Spektren von **5a** und **5b** sind in Bandenlage und -intensität denen von  $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{SCH}_3]_2$ <sup>9)</sup> und  $[(\text{CO})_4\text{Re}-\text{SCH}_3]_2$ <sup>1)</sup> sehr ähnlich. Zusammen mit der Molekulargewichtsbestimmung beweisen sie die dimere Struktur.

Tab. 1. IR-Daten der dargestellten Verbindungen im CO-Valenzschwingungsbereich

Verbindung	Lösungsmittel	CO-Valenzschwingungen [cm <sup>-1</sup> ]
$[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ ( <b>5a</b> )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2097 ss, 2077 st, 2020 st, 2004 m 1994 st, 1984 m, 1956 st
$[(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ ( <b>7</b> )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2016 m, 1934 m
$[(\text{CO})_4\text{Re}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ ( <b>5b</b> )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2096 s, 2016 st, 1990 m, 1976 m, 1949 st
$[(\text{CO})_3\text{Re}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_n$ ( <b>6b</b> )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2022 m, 1919 m
$[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{S}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ ( <b>10</b> )	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2051 m, 2024 st, 2000 m, 1992 st, 1932 m
$[(\text{CO})_4\text{Re}-\text{S}-\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ ( <b>9</b> )	CHCl <sub>3</sub>	2153 s, 2094 s, 2047 sst, 2008 m 1996 m, 1972 s, Sch, 1925 m
$[(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_5]_n$ ( <b>8</b> )	KBr	2128 st, 2040 st, 2021 st, 1996 st 1961 s, 1938 st

Die IR-Spektren von **9** bzw. **10** ergeben sich aus denen von **5b** und **5a** durch Superposition mit denen einer (CO)<sub>5</sub>Re- bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Fe-Gruppierung. Demnach bleibt bei ihrer Darstellung das M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Baugerüst erhalten, was auch schon aus der Stöchiometrie von Reaktion (8) und (9) hervorgeht.

Die NMR-Spektren von **5a**, **5b** und **10** (vgl. Tab. 2) zeigen nur ein Signal und geben damit keinen Aufschluß darüber, ob *syn-anti*-Isomerie vorliegt.

Tab. 2. NMR-Daten der dargestellten Verbindungen (in Benzol, chem. Verschiebungen gegen int. TMS)

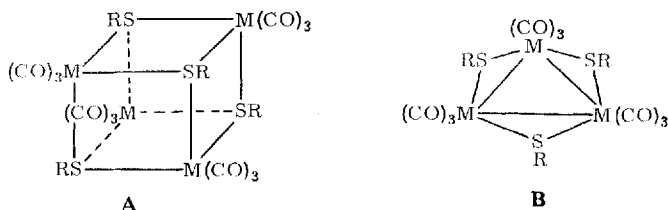
Verbindung	$\delta$ [ppm] (relat. Signalfläche)	$J$ ( <sup>117</sup> SnCH) [Hz]	$J$ ( <sup>119</sup> SnCH) [Hz]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ ( <b>1</b> )	-0.35	54.2	56.8
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ( <b>2</b> )	-0.50 (9), -4.52 (5)	46.5	48.7
$[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ ( <b>5a</b> )	-0.45	52.4	54.9
$[(\text{CO})_4\text{Re}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ ( <b>5b</b> )	-0.42	52.8	55.5
$[(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$ ( <b>7</b> )	-0.78 (9), -1.44 (4)	54.0	56.3
$[(\text{CO})_3\text{Re}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_n$ ( <b>6b</b> )	-0.70	52.6	55.1
$[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{S}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ ( <b>10</b> )	-4.15	—	—

Trotz zahlreicher Untersuchungen konnte über die Struktur der Alkylmercaptotricarbonyl-Komplexe  $[(\text{CO})_3\text{M}-\text{SR}]_n$  (M = Mn, Re) noch nicht eindeutig Aufschluß erhalten werden. Aus Molekulargewichtsbestimmungen ergab sich n zwischen 3 und 5<sup>11)</sup>, während IR-Kombinationsspektren<sup>12)</sup> und Massenspektren<sup>13)</sup> für n = 4 sprechen. Die entscheidende Kristallstrukturanalyse scheiterte bis jetzt an schlechter Qualität der erhaltenen Kristalle. Für diese Verbindungen kommen vor allem zwei Strukturen in Frage, das tetramere cuban-analoge **A** und das trimere **B** mit drei Metall-Metall-Bindungen:

<sup>11)</sup> C. R. Jenkins, J. organomet. Chem. **15**, 441 (1968).

<sup>12)</sup> P. S. Braterman, J. chem. Soc. [London] **A** 1968, 2907.

<sup>13)</sup> B. F. G. Johnson, P. J. Pollick, I. G. Williams und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **7**, 831 (1968).



Die IR-Spektren der Verbindungen **6** und **7** zeigen nur die für eine *cis*- $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe typischen zwei gleich intensiven Banden und geben damit keinen Aufschluß über den Wert von  $n$ . Die Molekulargewichtsbestimmung von **6b** lieferte den unrealistischen Wert von 2.3 Formeleinheiten. Die Isolierung zweier Isomere **6a** und **7** der Manganverbindung  $[(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_n$  erlaubt jedoch die Möglichkeit, daß hier  $n = 3$  und  $n = 4$  verwirklicht sind.

Für **7** wurde durch Analyse und NMR-Spektrum sichergestellt, daß im Festkörper auf 3 Formeleinheiten  $(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  exakt ein Molekül  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  vorliegt. Für den Fall, daß die Verbindung die cuban-analoge Struktur **A** hätte, kämen damit auf 3 Komplexmoleküle 4 Moleküle Cyclohexan. Dies ist auf Grund kristallographischer Symmetrieüberlegungen sehr unwahrscheinlich. Viel näher liegt die Möglichkeit, daß mit einem Molekül der trimeren Struktur **B** von dreizähliger Symmetrie ein Molekül Cyclohexan von ebenfalls dreizähliger Symmetrie kristallisiert. Aus diesem Grunde schreiben wir **7** die Struktur **B** zu.

Das andere Isomere **6a** liefert Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Diese Analyse wurde in Angriff genommen<sup>14)</sup>, ihre Vollendung wird jedoch durch Fehlordnung und/oder Verzwilligung ähnlich wie bei  $\text{S}_2\text{Ni}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ <sup>15)</sup> außerordentlich erschwert. Aus Patterson- und vorläufigen Fourier-Synthesen geht bis jetzt mit einiger Sicherheit hervor, daß im hexagonalen Kristall Tetraeder aus Zinnatomen mit einer Kantenlänge von etwa 7 Å vorliegen, in die Tetraeder aus Manganatomen von etwa 3.5 Å Kantenlänge in umgekehrter Orientierung eingeschlossen sind. Das spricht eindeutig zugunsten von Struktur **A** für **6a**. Zum endgültigen Beweis einer der beiden Strukturen sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

Für die Manganverbindung **8** ergibt sich analytisch die Zusammensetzung  $\text{SMn}_2(\text{CO})_8$ , wobei die Unlöslichkeit für einen höhermolekularen Aufbau spricht. Während der Bildung von **8** wird CO freigesetzt. Falls dieses aus der wahrscheinlichen Zwischenstufe  $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  abgespalten wird, bestehen hauptsächlich zwei Möglichkeiten für die Struktur von **8**: Abspaltung eines CO-Moleküls von der  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe würde zu  $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_4]_n$  führen, während sich durch Abspaltung von der  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe oligomeres  $[(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_5]_n$  ergäbe. Das IR-Spektrum von **8** läßt sich nun zwanglos aus dem einer  $\text{RS}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Einheit (2128, 2040 und 1996/cm)<sup>16)</sup> und dem eines  $[(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{SR}]_n$ -Moleküls<sup>4)</sup> (2021 und 1938/cm) zusammensetzen, während die für  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppen typischen Banden nicht eindeutig auftreten. Auf Grund dieser Information schreiben wir **8** die Struktur  $[(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_5]_n$  zu. **8** fällt in Form glänzender schwarzer Okta-

<sup>14)</sup> G. Simon, H. Vahrenkamp und L. F. Dahl, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>15)</sup> H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3272 (1968).

<sup>16)</sup> A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1143.

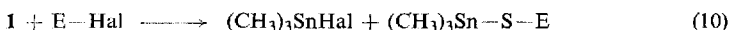
eder bis zu 0.3 mm Kantenlänge an, es teilt jedoch die Eigenschaft der anderen Verbindungen aus der Reihe  $[(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{SR}]_n$ , trotz einwandfreier äußerer Form kristallographisch amorph zu sein.

Innerhalb der Manganreihe sind damit die drei Bindungstypen verifiziert, die der Schwefel als Ligand ermöglicht: Die Verbindungen **8** und **9** enthalten einfach gebundene  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{S}$ -Gruppen, in denen der Schwefel gegenüber dem Metall M als Einelektronen-Donator fungiert; in **5**, **9** und **10** liegen die dimeren Baueinheiten  $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{SX}]_2$  vor, in denen der Schwefel unter Benutzung eines seiner beiden freien Elektronenpaare zum Dreielektronen-Donator wird; und in **6**, **7** und **8** kommt es zur Bildung der Oligomeren  $[(\text{CO})_3\text{M}-\text{SX}]_n$ , in denen der Schwefel über beide freien Elektronenpaare als Fünfelektronen-Donator gebunden ist.

Die Struktur der beiden Molybdänverbindungen **3** und **4** muß bis zum Abschluß der kristallographischen Arbeiten<sup>17)</sup> offen bleiben.

### Zur Stabilität der Verbindungen

Die einfache Spaltung des Bis(trimethylzinn)-sulfids mit einem monofunktionellen Halogenid  $\text{E}-\text{Hal}$  sollte gemäß (10) zu einem einfach substituierten Derivat  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{S}-\text{E}$  führen:



Aus den hier beschriebenen Untersuchungen geht hervor, daß mit den organometallischen Halogeniden des Molybdäns, Mangans, Rheniums und Eisens die Umsetzung nicht auf dieser Stufe stehenbleibt. Während für  $\text{E} = \text{Mo}$  oder  $\text{Fe}$  die Reaktion völlig unübersichtlich verläuft, findet für  $\text{E} = \text{Mn}$  oder  $\text{Re}$  gemäß (4) Dimerisation der Zwischenstufe unter Substitution einer CO-Gruppe statt. Es ist also anzunehmen, daß für  $\text{E} =$  Übergangsmetall in der Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{S}-\text{E}$  die Basizität am Schwefel gegenüber **1** noch gesteigert und damit die Reaktivität zu groß ist, um eine Isolierung zu erlauben. Eine ähnliche Beobachtung machten *Abel* und *Jenkins*<sup>18)</sup> bei der Reaktion von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$  mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{AuCl}$ , wobei nur  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{Au}]_3\text{S}^+\text{Cl}^-$  gebildet wird. Stabile Hauptgruppenelementverbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{Sn}-\text{S}-\text{MR}_3$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Pb}$ ) sind dagegen bekannt<sup>19)</sup>.

Trimethylzinnmercaptide reagieren mit  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  und  $(\text{CO})_5\text{ReCl}$  unter abschließlicher Bildung der oligomeren Tricarbonylkomplexe  $[(\text{CO})_3\text{M}-\text{SR}]_n$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ )<sup>4)</sup>. Nach dem von *Abel* und *Crosse*<sup>4)</sup> für diese Reaktion vorgeschlagenen Mechanismus geht dabei der  $(\text{CH}_3)_3\text{SnHal}$ -Abspaltung eine Substitution von zwei Carbonylgruppen durch  $(\text{CH}_3)_3\text{SnSR}$ -Moleküle voraus. Dieser Mechanismus kann auf Reaktion (4) nicht zutreffen, vielmehr kann hier nicht entschieden werden, ob zuerst die  $(\text{CH}_3)_3\text{SnHal}$ -Abspaltung oder die Substitution einer CO-Gruppe stattfindet. Die Substitution der zweiten CO-Gruppe nach (5) unter Bildung der Verbindungen **6** ist für **5a** und **5b** eindeutig eine nachgeschaltete thermische Reaktion. Die Umsetzung (8) beweist, daß die  $\text{Sn}-\text{S}$ -Spaltung durch  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  auch ohne Verlust von CO-Gruppen ablaufen kann.

<sup>17)</sup> P. Vergamini und L. F. Dahl, unveröffentlichte Ergebnisse, Privatmitteil.

<sup>18)</sup> E. W. Abel und C. R. Jenkins, J. organomet. Chem. **14**, 285 (1968).

<sup>19)</sup> H. Schumann und I. Schumann-Ruidisch, J. organomet. Chem. **18**, 355 (1969).

In den Mercapto-carbonyl-Komplexen des Mangans und Rheniums entscheidet die Lewis-Basizität des Schwefels darüber, welcher der drei Strukturtypen,  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{SR}$ ,  $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{SR}]_2$  oder  $[(\text{CO})_3\text{M}-\text{SR}]_n$ , verwirklicht wird. Stark elektronegative Substituenten am Schwefel senken dessen Basizität und bewirken dadurch bei den Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{SR}$  die Stabilität gegenüber CO-Abspaltung und Dimerisierung zu  $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{SR}]_2$ . Stärker basische Schwefelatome begünstigen die Bildung der Dimeren und Oligomeren<sup>16,20)</sup>. Eine Koordination der freien Elektronenpaare am Schwefel senkt ebenfalls dessen Lewis-Basizität. Dadurch wird es verständlich, daß die Verbindung **9** mit einer  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe stabil ist, da das Schwefelatom hier nur noch ein freies Elektronenpaar hat. Monomere Pentacarbonylmanganmercaptide sind noch wesentlich instabiler als die entsprechenden Rheniumverbindungen<sup>16)</sup>. Dementsprechend gelang es nicht, eine zu **9** analoge Manganverbindung zu isolieren<sup>21)</sup>. In **8** dagegen, bei dem wahrscheinlich beide freien Elektronenpaare des Schwefels blockiert sind, liegen schwefelgebundene  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppen vor.

Monomere Verbindungen des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SR}$  sind schon länger bekannt<sup>22)</sup>; daher ist die Stabilität von **10** nicht ungewöhnlich. Sie entspricht derjenigen der Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{S}(\text{R})-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ <sup>1)</sup>, in denen das Schwefelatom auch dreifach koordiniert ist.

Prof. Dr. L. F. Dahl gilt mein tiefer Dank für die Gelegenheit, diese Arbeit in seiner Gruppe im Department of Chemistry der University of Wisconsin, Madison, USA, auszuführen. Sie wurde von der *National Science Foundation* (GP 4919) und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (durch ein Reisestipendium) unterstützt. Dr. A. Foust sei für die Aufnahme des Massenspektrums gedankt.

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt. Zu den Umsetzungen, die unlösliche Produkte lieferten, wurden sorgfältig von Luft und Feuchtigkeit befreite Lösungsmittel verwendet. Mikroanalysen wurden ausgeführt von den Firmen Alfred Bernhardt, Elbach ü. Engelskirchen, und Galbraith Laboratories, Knoxville, Tennessee. NMR-Spektren wurden auf einem Varian A-60-Gerät, IR-Spektren auf einem Beckman IR 10-Gerät aufgenommen. Alle Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturvorschriften gewonnen.

*Oligo(cyclopentadienylmolybdänsulfidchlorid)* (**3**): Eine Lösung von 285 mg (1.02 mMol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  und 359 mg (1.00 mMol) **1** in 3 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan wurde filtriert und 2 Tage stehengelassen. Das abgeschiedene tiefgrüne feinkristalline **3** vom Schmp. 245° (Zers.) wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen, Ausb. 70 mg (60%, bezogen auf Reaktion (1)). — IR (KBr): Nur die für  $\pi\text{C}_5\text{H}_5$ -Gruppen typischen Banden bei 3040 (m), 1430 (st), 1000 (m), 820 (st) und 775/cm (m).

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{ClMoS})_x$  (228.5)<sub>x</sub> Ber. C 26.27 H 2.21 Mo 41.98 S 14.03  
Gef. C 26.38 H 3.00 Mo 42.18 S 14.43

<sup>20)</sup> R. B. King und N. Welcman, *Inorg. Chem.* **8**, 2540 (1969).

<sup>21)</sup> Eine weitere, mit **9** verwandte Manganverbindung ist das ebenfalls instabile  $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)-\text{Mn}(\text{CO})_5$ , welches sich unter Bildung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{SCH}_3]_2$  zersetzt<sup>1)</sup>.

<sup>22)</sup> R. B. King und M. B. Bissette, *Inorg. Chem.* **4**, 482 (1965).



Die verbleibende Lösung wurde i. Vak. eingedampft und 2 Stdn. bei  $60^\circ/10^{-2}$  Torr von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde mit 25 ccm Pentan extrahiert. Aus der Pentanlösung wurden durch Eindampfen 115 mg (55%) blaßrosafarbenes  $C_5H_5Mo(CO)_3-Sn(CH_3)_3$  (**2**) vom Schmp.  $96-98^\circ$  gewonnen.

$C_{11}H_{14}MoO_3Sn$  (408.9) Ber. C 32.31 H 3.45 Gef. C 32.31 H 3.78

Die IR- und NMR-Daten von **2** stimmen mit den Literaturwerten<sup>8)</sup> überein.

*Darstellung von  $[C_5H_5MoS_2ClSn(CH_3)_3]_x$  (**4**):* 350 mg (1.25 mMol)  $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$  und 435 mg (1.20 mMol) **1** in 10 ccm Benzol wurden filtriert und eine Woche bei Raumtemp. stehengelassen, wobei langsame Gasentwicklung stattfand. Filtrieren und Waschen mit Pentan ergab 174 mg (82%, bezogen auf Reaktion (2)) kristallines schwarzes **4** vom Schmp.  $255^\circ$  (Zers.).

$C_8H_{14}ClMoS_2Sn$  (424.4) Ber. C 22.64 H 3.32 Cl 8.35 Mo 22.61 S 15.11

Gef. C 27.99 H 3.34 Cl 8.13 Mo 22.04 S 15.04

Bei der massenspektrometrischen Analyse von **4** tauchten erst bei Temperaturen oberhalb des Zersetzungspunktes Massenbruchstücke auf. Alle diese Bruchstücke enthielten Zinn, erkenntlich an der typischen Isotopenverteilung. Es wurden beobachtet (relative Intensität in Klammern):  $Sn^+$  (20),  $SnCH_3^+$  (25),  $Sn(CH_3)_2^+$  (15),  $SnCl^+$  (30),  $Sn(CH_3)_3^+$  (50),  $SnCH_3Cl^+$  (15) und  $Sn(CH_3)_2Cl^+$  (100).

Das IR-Spektrum von **4** in KBr ist dem von **3** sehr ähnlich, was wiederum auf  $\pi$ -gebundene  $C_5H_5$ -Ringe schließen läßt.

Die verbleibende Benzollösung wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet und ergab 125 mg (41%) **2**.

*Reaktion von  $C_5H_5(CO)_3Mo-Sn(CH_3)_3$  (**2**) mit  $C_5H_5(CO)_3MoCl$ :* 240 mg (0.55 mMol) **2** und 150 mg (0.55 mMol)  $C_5H_5(CO)_3MoCl$  in 3 ccm Benzol wurden nach Filtration 3 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Konzentrieren auf 1 ccm und Abkühlen fielen 100 mg (35%) rotes kristallines  $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$  aus, das mit Pentan gewaschen wurde. Das Produkt wurde durch C,H-Analyse, Schmp. ( $235-240^\circ$ ), IR- und NMR-Spektrum identifiziert<sup>23)</sup>.

*Bis[tetracarbonylmangan(trimethylzinn)-sulfid] (**5a**):* 1.00 g (3.6 mMol)  $BrMn(CO)_5$  und 1.54 g (4.3 mMol) **1** in 5 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan wurden 15 Min. auf  $70^\circ$  erwärmt. Nach Kühlung fielen 900 mg (69%) spektroskopisch reines **5a** aus. Umkristallisation aus Hexan ergab analysenreines hellorangefarbenes **5a**, das sich bei etwa  $250^\circ$  zersetzt, ohne zu schmelzen.

$(C_7H_9MnO_4SSn)_2$  (362.8)<sub>2</sub> Ber. C 23.17 H 2.50 O 17.64 S 8.84

Gef. C 23.00 H 2.51 O 17.77 S 8.65

Mol.-Gew. 705 (osmometr. in Benzol)

*Bis[tetracarbonylrhenium(trimethylzinn)-sulfid] (**5b**):* Eine 1,2-Dimethoxy-äthan-Lösung von 569 mg (1.57 mMol)  $(CO)_5ReCl$  und 610 mg (1.70 mMol) **1** wurde 10 Min. auf  $70^\circ$  erwärmt. Langsame Abkühlung ergab 586 mg (76%) hellgelbes kristallines **5b**, das sich oberhalb von  $200^\circ$  zersetzt, ohne zu schmelzen.

$(C_7H_9O_4ReSSn)_2$  (494.1)<sub>2</sub> Ber. C 17.02 H 1.84 O 12.95 S 6.49 Sn 24.02

Gef. C 17.01 H 2.69 O 12.75 S 6.47 Sn 23.60

*Oligo[tricarbonylmangan(trimethylzinn)-sulfid] (**6a**):* 300 mg (0.83 mMol) **5a** in 10 ccm Cyclohexan wurden 2 Stdn. auf  $80^\circ$  erhitzt. Der nach Abkühlen abfiltrierte Niederschlag bestand aus schwarzem Pulver, gelben Fibern und orangefarbenen Stäbchen. Die Kristalle

<sup>23)</sup> R. B. King, Organometallic Syntheses, S. 109, Academic Press, New York 1965.

wurden unter dem Mikroskop aussortiert. Auf diese Weise wurden bis zu 24 mg (9%) **6a** gewonnen, das sich oberhalb von 250° zersetzt, ohne zu schmelzen. **6a** löst sich nur unter Erhitzen und kristallisiert aus Cyclohexan in Form der gelben Fibern von **7** wieder aus. Sein IR-Spektrum in Cyclohexan stimmt mit dem von **7** überein.

(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>MnO<sub>3</sub>SSn)<sub>n</sub> (334.8)<sub>n</sub> Ber. C 21.52 H 2.71 O 14.34 S 9.58  
Gef. C 22.15 H 3.56 O 14.42 S 9.42

*Tris[tricarbonylmangan(trimethylzinn)-sulfid]-Cyclohexan (7)*: 300 mg (0.83 mMol) **5a** in 10 ccm Cyclohexan wurden 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde heiß filtriert und auf 5 ccm eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich 130 mg (47%) gelbe Fibern von **7** ab, die sich oberhalb von 300° zersetzen, ohne zu schmelzen. Analyse und NMR-Spektrum von i. Hochvak. getrockneten Proben beweisen das Vorhandensein von Cyclohexan.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>MnO<sub>3</sub>SSn · 1/3 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (362.9) Ber. C 26.48 H 3.61 Mn 15.14 O 13.23 S 8.83 Sn 32.71  
Gef. C 26.34 H 3.33 Mn 15.33 O 13.32 S 8.75 Sn 32.39

*Oligo[tricarbonylrhenium(trimethylzinn)-sulfid] (6b)*: 175 mg (0.35 mMol) **5b** in 5 ccm Xylol wurden 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Langsames Abkühlen und Zugabe von Hexan ergab einen Niederschlag, der filtriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet wurde. Aus Benzol 135 mg (85%) blaßgelbes kristallines **6b**, das sich oberhalb von 200° zersetzt, ohne zu schmelzen. Die Substanz war für eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nicht löslich genug. In Dimethylformamid war das Molekulargewicht 1090, was 2.3 Formeleinheiten entspricht.

(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>ReSSn)<sub>n</sub> (466.1)<sub>n</sub> Ber. C 15.46 H 1.95 O 10.30 S 6.88 Sn 25.47  
Gef. C 17.41 H 2.13 O 9.87 S 6.66 Sn 24.50

*Oligo[tricarbonylmangan(pentacarbonylmangan)-sulfid] (8)*: Eine Lösung von 192 mg (0.53 mMol) **5a** und 138 mg (0.50 mMol) Mn(CO)<sub>5</sub>Br in 10 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan wurde filtriert. Beim Stehenlassen trat im Laufe von zwei Wochen langsame Gasentwicklung ein. An der Kolbenwand setzten sich 35 mg (18%) schwarzes kristallines **8** ab, das abfiltriert, mit 1.2-Dimethoxy-äthan gewaschen und getrocknet wurde. **8**, Schmp. 169° (Zers.), ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

(C<sub>8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S)<sub>n</sub> (366.0)<sub>n</sub> Ber. C 26.25 H 0.00 Mn 30.02 O 34.97 S 8.76  
Gef. C 26.09 H 0.33 Mn 30.13 O 29.50 S 8.59

*Bis[tetracarbonylrhenium(pentacarbonylrhenium)-sulfid] (9)*: Eine Lösung von 140 mg (0.28 mMol) **5b** und 97 mg (0.27 mMol) Re(CO)<sub>5</sub>Cl in 1 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan wurde 20 Min. auf 70° erhitzt. Es wurde keine Gasentwicklung beobachtet. Beim Abkühlen schieden sich 45 mg (25%) hellrotes **9** ab, das sich oberhalb von 250° zersetzt, ohne zu schmelzen.

(C<sub>9</sub>O<sub>9</sub>Re<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> (656.6)<sub>2</sub> Ber. C 16.46 H 0.00 O 21.93 S 4.88  
Gef. C 16.66 H 0.25 O 17.89 S 4.43

*Bis[tetracarbonylmangan(cyclopentadienyldicarbonyl Eisen)-sulfid] (10)*: 345 mg (0.95 mMol) **5a** und 212 mg (1.00 mMol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>Cl in 20 ccm Benzol wurden 2 Tage bei Raumtemp. gerührt, bis das NMR-Spektrum der Lösung kein **5a** mehr zeigte. Durch Ausschütteln der Lösung mit N<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser wurde (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl entfernt. Nach Trocknen mit CaCl<sub>2</sub> wurde die Benzollösung auf 3 ccm eingedampft. Zugabe von Hexan fällte 85 mg (24%) **10** als tiefrotbraunes Pulver, das sich ohne Schmelzen oberhalb von 250° zersetzt.

(C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>FeMnO<sub>6</sub>S)<sub>2</sub> (376.0)<sub>2</sub> Ber. C 35.14 H 1.34 O 25.53 S 8.53  
Gef. C 35.12 H 1.77 O 26.15 S 8.93

Umsetzung von **1** mit  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ : Äquimolare Mengen **1** und  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  reagierten unter schneller Gasentwicklung in 1,2-Dimethoxy-äthan und unter langsamer Gasentwicklung sowie Niederschlagsbildung in Benzol oder  $CCl_4$ . In allen Fällen zeigten NMR-Spektren die Bildung von  $(CH_3)_3SnCl$  an. IR-Spektren der 1,2-Dimethoxy-äthanlösung sowie von  $CH_2Cl_2$ -Lösungen der in Benzol und  $CCl_4$  gebildeten Niederschläge zeigten zwei gleichstarke Banden bei 2000 und 2050/cm. Durch Umkristallisieren der sehr zersetzlichen Niederschläge konnten jedoch keine identifizierbaren Produkte gewonnen werden.

[231/70]