

## Pentacarbonyl(organometallsulfid)chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe<sup>1)</sup>

*Herbert Schumann\*, Othmar Stelzer, Robert Weis, Reza Mohtachemi und Reinhard Fischer*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 21. August 1972

Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram reagieren mit Di-*tert*-butylsulfid, Bis(trimethylgermyl)sulfid, Bis(trimethylstannylyl)sulfid und Bis(trimethylplumbyl)sulfid unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Pentacarbonyl(organometal-sulfid)chrom(0)-, -molybdän(0)- bzw. -wolfram(0)-Komplexe. Die Infrarot-, Raman- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden diskutiert.

### Pentacarbonyl(organometal sulfide)chromium, -molybdenum, and -tungsten Complexes<sup>1)</sup>

The reaction of hexacarbonylchromium, hexacarbonylmolybdenum, or hexacarbonyltungsten with di-*tert*-butyl sulfide, bis(trimethylgermyl) sulfide, bis(trimethylstannylyl) sulfide, or bis(trimethylplumbyl) sulfide results in the elimination of one CO ligand under formation of the corresponding pentacarbonyl(organometal sulfide)chromium(0), -molybdenum(0), or -tungsten(0) complexes. The i.r., Raman, and <sup>1</sup>H n.m.r. spectra are discussed.

Organogermanium-, -zinn- und -bleisulfide sind erstaunlich stabil, was vielfach mit einer Beteiligung der freien Elektronenpaare des Schwefels an der Metall-Schwefel-Bindung im Sinne von ( $p \rightarrow d$ )- $\pi$ -Mehrfachbindungsanteilen begründet wird<sup>2)</sup>. Somit schien es fraglich, ob diese Organometallsulfide in der Lage sind, analog den Dialkyl- und Diarylsulfiden in Komplexen als  $\sigma$ -Donatoren aufzutreten<sup>3)</sup>. Die vor unserer Arbeit durchgeführten Untersuchungen über Reaktionen zwischen Übergangsmetall-carbonylhalogeniden und Organozinnssulfiden<sup>4–8)</sup> verliefen ausnahmslos unter Spaltung von Zinn-Schwefel-Bindungen. Kurz nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung über die erfolgreiche Darstellung von organometal-sulfid-substituierten Metallcarbonylen wurden dann allerdings auch einige Pentacarbonylchrom-Komplexe mit Organozinnssulfiden als 6. Liganden dargestellt<sup>9)</sup>.

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

2) Vgl. *E. W. Abel, R. P. Bush, C. R. Jenkins und T. Zobel*, Trans. Faraday Soc. **60**, 1214 (1964).

3) Vgl. *W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und G. Popp*, Chem. Ber. **98**, 2248 (1965).

4) *E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse und G. V. Hutson*, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 687.

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

6) *E. W. Abel und B. C. Crosse*, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1377.

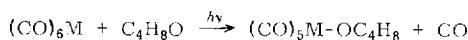
7) *E. W. Abel, B. C. Crosse und D. B. Brady*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4397 (1965).

8) *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **103**, 3580 (1970).

9) *W. Ehrl und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **103**, 3563 (1970).

## Darstellung und Eigenschaften

Durch UV-Bestrahlung von Lösungen von Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre erhält man Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom (**1**), -molybdän (**2**) bzw. -wolfram (**3**)<sup>10)</sup>.



	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
M	Cr	Mo	W

Tropft man nach Beendigung der CO-Entwicklung zu den Lösungen von **1**, **2** oder **3** jeweils die äquivalente Menge Di-*tert*-butylsulfid (**4**) und röhrt mehrere Stunden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur, so bilden sich Pentacarbonyl(di-*tert*-butylsulfid)chrom (**5**), -molybdän (**6**) bzw. -wolfram (**7**).



<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
M	Cr	Mo	W

**5** und **7** sind gelbe Kristalle; **6** konnte dagegen nur als Öl erhalten werden. Die Verbindungen sind gegenüber Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit extrem empfindlich und selbst unterhalb 0° so schwierig zu handhaben, daß sie bisher nur durch ihre <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren identifiziert werden konnten. Sie zerfallen unter Komproportionierung und Abscheidung von Hexacarbonylmetall.

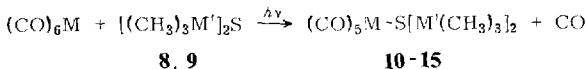
Dagegen können in direkter photochemischer Reaktion, das heißt durch UV-Bestrahlung von Lösungen von Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram und Bis(trimethylgermyl)sulfid (**8**) bzw. Bis(trimethylstannylyl)sulfid (**9**) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre die Komplexe [Bis(trimethylgermyl)sulfid]pentacarbonylchrom (**10**), -molybdän (**11**) und -wolfram (**12**) bzw. [Bis(trimethylstannylyl)sulfid]pentacarbonylchrom (**13**), -molybdän (**14**) und -wolfram (**15**) synthetisiert werden.

Die leuchtend gelben, kristallinen Verbindungen **10**–**15**, die in Ausbeuten bis zu 91% entstehen, werden durch Sauerstoff und Wasser zersetzt, sind jedoch thermisch und photolytisch weit beständiger als **5**–**7**. Sie zerfallen erst oberhalb 70° ebenfalls unter Abscheidung von Hexacarbonylmetall.

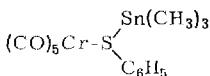
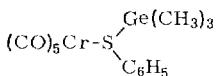
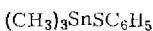
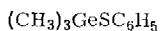
Die Lichtempfindlichkeit sowohl des Ausgangsmaterials Bis(trimethylplumbyl)sulfid (**16**) als auch der Komplexe [Bis(trimethylplumbyl)sulfid]pentacarbonylchrom (**17**), -molybdän (**18**) bzw. -wolfram (**19**) erlauben eine Darstellung von **17**–**19** wiederum nur auf dem indirekten photochemischen Wege. Erst nach vollständiger Bildung von **1**, **2** oder **3** durch UV-Bestrahlung von Tetrahydrofuranlösungen von Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram werden im Dunkeln unter Eiskühlung

<sup>10)</sup> W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

jeweils äquivalente Mengen **16** zugetropft. Der Zersetzungspunkt der ebenfalls sauerstoff- und hydrolyseempfindlichen, leuchtend gelben, kristallinen Verbindungen kann durch rasches Erhitzen mit 95° (**17**), 76° (**18**) und 88° (**19**) ermittelt werden; längere Aufbewahrung ist jedoch nur unterhalb 0° im Dunkeln möglich.



$M \setminus M$	Cr	Mo	W
Ge	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Sn	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>



Analog der Darstellung von **10**–**15** erhält man aus Hexacarbonylchrom und Phenyl(trimethylgermyl)sulfid (**20**) bzw. Phenyl(trimethylstannylyl)sulfid (**21**) Pentacarbonyl[phenyl(trimethylgermyl)sulfid]chrom (**22**) bzw. Pentacarbonyl[phenyl(trimethylstannylyl)sulfid]chrom (**23**).

## Infrarot- und Raman-Spektren

Die Moleküle  $(CO)_5M-S(M'R_3)_2$  entstehen durch Vereinigung einer  $C_{2v}$ -Einheit  $[S(M'R_3)_2]$  und einer  $C_{4v}$ -Einheit  $[M(CO)_5]$ . Nachdem am verbindenden Schwefelatom eine  $sp^2$ -Hybridisierung mit Sicherheit auszuschließen ist, werden das Schwefelatom und die Metallatome der beiden  $M'R_3$ -Gruppen und der  $M(CO)_5$ -Einheit eine trigonale Pyramide mit dem Schwefelatom als Spitze bilden, so daß die Gesamt moleküle im günstigsten Fall  $C_s$ -Symmetrie besitzen. Hierfür sind 5 CO-Valenzschwingungen, sowohl im Infrarot- als auch im Raman-Spektrum zu erwarten. Generell nimmt man jedoch für monosubstituierte Komplexe der Hexacarbonylverbindungen der VI. Nebengruppe des Typs  $(CO)_5ML$  bei vereinfachender Betrachtung des Liganden als Massenpunkt  $C_{4v}$ -Symmetrie an<sup>11)</sup>. Von den hierfür zu erwartenden 4 CO-Valenz-

<sup>11)</sup> L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

schwingungsbanden sollten beide A<sub>1</sub>- und die B<sub>1</sub>-Schwingung als schwache Signale, die E-Schwingung dagegen als starke Bande im Infrarot-Spektrum auftreten, während im Raman-Spektrum die beiden A<sub>1</sub>-Schwingungen und die B<sub>1</sub>-Schwingung als starke Signale, die E-Schwingung hingegen nur als schwaches Signal erscheinen sollte. Der stark symmetrierniedrigende, voluminöse Organometallsulfid-Ligand sollte jedoch die Entartung der E-Schwingung aufheben<sup>9)</sup>. Bei der Zuordnung der CO-Banden der von uns vermessenen Komplexe (Tab. 1) kam erschwerend hinzu, daß bei der Vorbereitung der Proben zur Aufnahme der IR-Spektren in Pentan in keinem Falle eine geringfügige Zersetzung der Komplexe unter Bildung von Hexacarbonylmétall zu vermeiden war, was sich im Auftreten der schon bei geringster Hexacarbonylmétall-Konzentration sehr stark ausgebildeten F<sub>1u</sub>-Bande bei 1990 bis 2000 cm<sup>-1</sup> äußerte.

Tab. 1<sup>a)</sup>. IR-Absorptionen<sup>a)</sup> und Raman-Emmissionen<sup>b)</sup> der Komplexe **10**–**15** und **17**–**19** im CO-Valenzschwingungsbereich (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Verbindung	$\nu_{CO}$ IR RE	A <sub>1</sub> <sup>(2)</sup>	B <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>		
(CO) <sub>5</sub> CrS[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>10</b>	d)	2065 m 2068 (8)	1980 s 1979 (10)	1942 st 1945 (1)	1936 st 1935 (0)	1921 m 1921 (1)	1900 Sch 1895 (9)
(CO) <sub>5</sub> CrS[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>13</b>	c)	2065 m 2061 (8)	1978 s 1976 (10)	1940 st 1948 (1)	1931 st 1931	1918 m 1925 (2)	1895 Sch 1888 (10)
(CO) <sub>5</sub> CrS[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>17</b>	c)	2058 m 2057 (5)	1973 s 1968 (9)	1935 st 1934 (0)	1925 st 1920 (1)	1912 m 1912	1890 Sch 1879 (10)
(CO) <sub>5</sub> MoS[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>11</b>	c)	2068 m 2072 (8)	1975 s 1983 (10)	1948 st 1948	1942 st 1934 (1)	1931 m 1927 (1)	1900 Sch 1891 (10)
(CO) <sub>5</sub> MoS[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>14</b>	d)	2075 m 2061 (6)	1980 Sch 1975 (10)	1946 st 1951 (0)	1938 st 1938	1919 m 1928 (1)	1895 Sch 1880 (7)
(CO) <sub>5</sub> MoS[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>18</b>	c)	2067 m 2068 (6)	1978 s 1979 (10)	1940 st 1954 (1)	1930 st 1928 (2)	1912 m 1912	1882 Sch 1879 (8)
(CO) <sub>5</sub> WS[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>12</b>	d)	2074 m 2068 (9)	1976 s 1972 (9)	1937 st 1942 (1)	1932 st 1932	1919 m 1921 (1)	1878 Sch 1895 (10)
(CO) <sub>5</sub> WS[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>15</b>	d)	2070 m 2060 (8)	1975 s 1970 (10)	1935 st 1940 (0)	1928 st 1928	1915 m 1921 (1)	1895 Sch 1878 (9)
(CO) <sub>5</sub> WS[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>19</b>	c)	2065 m 2064 (3)	1970 s 1969 (10)	1930 st 1946 (0)	1921 st 1917 (1)	1909 m 1909	1885 Sch 1871 (6)

<sup>a)</sup> Die vollständigen Infrarot-Spektren erscheinen im Rahmen der DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

<sup>a)</sup> Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer 457, verd. Lösungen in Pentan.

<sup>b)</sup> Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz.

<sup>c)</sup> Argon-Laser, Coherent Radiation, 514.5 nm.

<sup>d)</sup> Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

Unsere Zuordnung, die sich auf Ergebnisse von *Kraihanzel* und *Cotton*<sup>12)</sup> stützt, geht von den drei intensiven Signalen in den Raman-Spektren aus, die zweifelsohne den beiden A<sub>1</sub> und der B<sub>1</sub>-Schwingung zuzuordnen sind. Die längstwellige Bande im Raman-Spektrum ist wohl der A<sub>1</sub><sup>(1)</sup>-Schwingung zuzuschreiben ( $\nu_{CO}$  der transständigen CO-Gruppe). An gleicher Stelle erscheint im Infrarot-Spektrum nur eine schwache Schulter einer mittelstarken Bande, die ca. 20 cm<sup>-1</sup> im kürzerwelligen

<sup>12)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962); C. S. Kraihanzel und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **2**, 533 (1963).

Tab. 2\*). IR-Absorptionen im Bereich 250–500 cm<sup>-1</sup>) und Raman-Emissionen im Bereich 10–500 cm<sup>-1</sup>b) der Liganden **8**, **9** und **16** sowie der Komplexe **10**–**15** (St = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schalter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

**\*#) Die vollständigen Infrarot-Spektren erscheinen im Rahmen der DMS-Kartei Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.**

Die Vorsortierungen im anal.-spekt. Bereich erscheinen im Rahmen der DIN 45

3) Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz  
4) Argon-Laser, Coherent Radiation, 514.5 nm.

**11) Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.**

Bereich liegt. Eine Entscheidung darüber, ob diese Bande eine Folge der Entartung der E-Schwingung ist (in diesem Falle ist die schwache Aufspaltung der Bande bei ca.  $1945\text{ cm}^{-1}$  als Bandenkontur aufzufassen), oder ob sie auf Konformationsisomere oder geringe Anteile von Disubstitutionsprodukt zurückzuführen ist, können wir zur Zeit noch nicht klar treffen.

Die in Tab. 1 aufgeführten Frequenzwerte zeigen deutlich, daß bei den hier untersuchten Komplexen der Einfluß der Organometallsulfid-Liganden auf die Lage der beiden  $A_1$ -Valenzschwingungsbanden minimal ist und zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen liegt. Ein Versuch, aus dem Gang der beobachteten CO-Frequenzen auf getrennte  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteile in den Cr—S-, Mo—S- und W—S-Bindungen zu schließen, ist deshalb nicht sinnvoll. Es zeigt sich, daß die drei eingesetzten Organometallsulfid-Liganden **8**, **9** und **16** in ihrer Basenstärke und bezüglich ihrer  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptoreigenschaften nahezu gleich sind.

Entsprechend der Symmetrie-Erniedrigung des  $M(CO)_5$ -Gerüstes von  $C_{4v}$  nach  $C_s$  bei Kopplung mit der Einheit  $S(M'R_3)_2$  ist auch für das Gerüst  $M'_2S$  ( $C_{2v}$ ) mit dem Übergang nach  $M'_2SM$  ( $C_s$ ) ein Verlust an Symmetrieelementen verbunden. Die interessierenden Frequenzwerte der Liganden **8**, **9**<sup>13)</sup> und **16** sowie der Komplexe **10**–**15** sind in Tab. 2 aufgeführt. Bei der Aufnahme der Raman-Spektren von **17**–**19** zeigte sich, daß diese bleihaltigen Komplexe im Laserstrahl nicht stabil sind und unter Spaltung der Blei-Schwefel-Bindungen zerfallen. Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß die Frequenzwerte  $\nu_{as}M'_2S$  ( $B_1$ ),  $\nu_sM'_2S$  ( $A_1$ ) und  $\delta M'_2S$  ( $A_1$ ) der Germanium- und Zinn-Schwefel-Bindungen beim Übergang zum Komplex  $\nu_{as}M'_2SM$  ( $A''$ ),  $\nu_sM'_2SM$  ( $A'$ ) und  $\delta M'_2SM$  ( $A''$ ) keine nennenswerten Verschiebungen erleiden. Es kommen lediglich zwei neue Banden  $\nu M—SM'_2$  ( $A'$ ) und  $\delta M—SM'_2$  ( $A'$ ) für die Schwingungen des über das Schwefelatom mit dem zentralen Übergangsmetall verbundenen Liganden hinzu. Von diesen beiden Schwingungen wurde jedoch die Deformationsschwingung nicht zugeordnet, da sie im sehr langwelligen Bereich liegt, in dem zusätzlich zahlreiche Deformationsbanden der Gesamt moleküle auftreten. Entgegen unseren bisherigen Angaben<sup>1)</sup> ordnen wir den Cr—S-, Mo—S- und W—S-Valenzschwingungen nunmehr die Raman-Banden bei 235 (**10**), 214 (**13**), 170 (**11**), 158 (**14**), 110 (**12**) und  $105\text{ cm}^{-1}$  (**15**) zu, was durch Vergleiche mit den Raman-Spektren von analogen Organometallselenid- und Organometalltellurid-Komplexen<sup>14)</sup> gerechtfertigt wird.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Liganden **4**, **8**, **9** und **16** und der Komplexe **5**–**7**, **10**–**15** und **17**–**19** wurden von benzolischen Lösungen der Verbindungen aufgenommen. Sie zeigen in jedem Fall ein Singulett-Signal, das im Falle der Zinn- und Blei-Verbindungen von Kopplungssatelliten-Signalen umgeben ist. Die Werte der chemischen Verschiebung, gemessen gegen Benzol, sowie die Kopplungskonstanten sind aus Tab. 3 zu entnehmen.

<sup>13)</sup> H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 24 (1965).

<sup>14)</sup> H. Schumann und R. Mohtachemi, in Vorbereitung.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Liganden **4**, **8**, **9** und **16** sowie der Komplexe **5–7**, **10–15** und **17–19** in konzentrierten Lösungen in Benzol, Benzol als interner Standard, und Kopplungskonstanten  $J(^1\text{HC}^{117}\text{Sn})$  sowie  $J(^1\text{HC}^{208}\text{Pb})$  (Varian DA 60, 60 MHz)

Verbindung	$\delta$ (Hz)	$J(^1\text{HC}^{117}\text{Sn})$ (Hz)	$J(^1\text{HC}^{119}\text{Sn})$ (Hz)	$J(^1\text{HC}^{208}\text{Pb})$ (Hz)
<b>4</b>	+348.6			
<b>5</b>	+362.2			
<b>6</b>	+350.5			
<b>7</b>	+363.2			
<b>8</b>	+402.7			
<b>10</b>	+409.5			
<b>11</b>	+407.6			
<b>12</b>	+414.1			
<b>9</b>	+414.7	54.0	56.8	
<b>13</b>	+416.2	53.2	55.6	
<b>14</b>	+408.0	53.5	56.5	
<b>15</b>	+409.6	54.0	56.5	
<b>16</b>	+378.2			63.6
<b>17</b>	+368.8			61.4
<b>18</b>	+369.0			61.8
<b>19</b>	+367.5			61.2

Unser Dank gilt der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für kostenlose Überlassung von Hexacarbonylmolybdän sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Senator für Wirtschaft des Landes Berlin* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  befreitem Argon durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Zersetzungspunkte der dargestellten Verbindungen sind aus Tab. 4, deren Analysenwerte aus Tab. 5 zu entnehmen.

Zur Darstellung von **5–7** und **17–19** wurde eine Lösung der Übergangsmetallcarbonyle in 100 ml Tetrahydrofuran in einer Bestrahlungsapparatur unter magnetischem Röhren mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bei Raumtemp. bestrahlt. Der Ablauf der Umsetzungen wurde an Hand der abgespaltenen Mengen an Kohlenmonoxid, das in einem mit Wasser gefüllten Gasometer mit vorgesetztem Trockenrohr ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) aufgefangen wurde, verfolgt. Nach Abspaltung der berechneten Menge Kohlenmonoxid wurde die Lösung des Pentacarbonylmetall-THF-Komplexes in einen mit schwarzem Papier ummantelten 250-ml-Dreihalskolben übergeführt und unter Röhren die angegebene Menge **4** bzw. **16**, gelöst in jeweils 50 ml Tetrahydrofuran, zugetropft und anschließend die angegebene Zeit im Falle von **5–7** bei Raumtemp., im Falle von **17–19** bei  $0^\circ$  gerührt. Daraufhin entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. ( $-20$  bis  $0^\circ/10^{-3}$  Torr), und kristallisierte mehrmals aus Pentan um (Auflösen bei Raumtemp., Ausfällen bei  $-78^\circ$ ). **6** konnte nicht in kristalliner Form erhalten werden.

Die Darstellung der Komplexe **10–15**, **22** und **23** entspricht weitgehend jener der vorstehend beschriebenen Verbindungen; nur konnte man hier auf Grund der Lichtbeständigkeit von Ligand und Ligand-Pentacarbonylmetall-Komplex auf eine getrennte Darstellung der Komplexe **1–3** verzichten und die Liganden **8**, **9**, **20** und **21** gleich mit in die zu bestrahlende Lösung von Hexacarbonylchrom-, -molybdän und -wolfram geben.

Tab. 4. Darstellung der Komplexe 5–7, 10–15, 17–19, 22, 23

Ligand g (mmol)	M(CO) <sub>6</sub> g (mmol)	Reakt.- Zeit (h)	Reaktionsprodukt	Ausb. g (%)	Zers.-P.
1.5 (10) 4	2.2 (10) Cr	10	(CO) <sub>5</sub> CrS[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	5	1.4 (42) 61°
3.2 (22) 4	5.3 (20) Mo	11	(CO) <sub>5</sub> MoS[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	6	2.9 (38) Öl
2.5 (17) 4	5.3 (15) W	14	(CO) <sub>5</sub> WS[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	7	1.9 (41) 69°
4.3 (16) 8	3.3 (15) Cr	8	(CO) <sub>5</sub> CrS[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	10	4.1 (60) 70–110°
2.7 (10) 8	2.6 (10) Mo	9	(CO) <sub>5</sub> MoS[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	11	4.1 (81) 72°
2.7 (10) 8	3.5 (10) W	8	(CO) <sub>5</sub> WS[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	12	5.4 (91) 88°
3.6 (10) 9	2.2 (10) Cr	5	(CO) <sub>5</sub> CrS[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	13	4.9 (89) 95°
7.2 (20) 9	5.3 (20) Mo	6	(CO) <sub>5</sub> MoS[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	14	5.5 (46) 74°
3.6 (10) 9	3.5 (10) W	4	(CO) <sub>5</sub> WS[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	15	6.7 (98) 97°
3.8 (7) 16	1.1 (5) Cr	8	(CO) <sub>5</sub> CrS[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	17	1.5 (41) 95°
3.2 (6) 16	1.3 (5) Mo	15	(CO) <sub>5</sub> MoS[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	18	1.0 (27) 76°
3.8 (7) 16	2.1 (6) W	12	(CO) <sub>5</sub> WS[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	19	1.9 (36) 88°
2.3 (10) 20	2.2 (10) Cr	8	(CO) <sub>5</sub> CrS[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	22	3.8 (90) 45–100°
2.7 (10) 21	2.2 (10) Cr	8	(CO) <sub>5</sub> CrS[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	23	4.2 (90) 45–100°

Tab. 5. Analysenwerte der Komplexe 10–15, 17–19, 22, 23

Komplex	Summenformel	Analysen		
		Mol.-Masse*)	C	H
10 [Bis(trimethylgermyl)sulfid]-pentacarbonylchrom(0)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> CrGe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	Ber. 459.54 Gef. 465	28.75 28.90	3.95 3.90
13 [Bis(trimethylstannyl)sulfid]-pentacarbonylchrom(0)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> CrO <sub>5</sub> SSn <sub>2</sub>	Ber. 551.74 Gef. 570	23.95 24.10	3.29 3.28
17 [Bis(trimethylplumbyl)sulfid]-pentacarbonylchrom(0)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> CrO <sub>5</sub> Pb <sub>2</sub> S	Ber. 18.13 Gef. 18.14	2.49 2.56	
22 Pentacarbonyl[phenyl(trimethylgermyl)sulfid]chrom(0)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> CrGeO <sub>5</sub> S	Ber. 418.94 Gef. 430	40.14 40.00	3.37 3.52
23 Pentacarbonyl[phenyl(trimethylstannyl)sulfid]chrom(0)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> CrO <sub>5</sub> SSn	Ber. 465.04 Gef. 475	36.16 36.50	3.03 3.20
11 [Bis(trimethylgermyl)sulfid]-pentacarbonylmolybdenum(0)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Ge <sub>2</sub> MoO <sub>5</sub> S	Ber. 503.48 Gef. 531	26.24 25.80	3.60 3.90
14 [Bis(trimethylstannyl)sulfid]-pentacarbonylmolybdenum(0)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> MoO <sub>5</sub> SSn <sub>2</sub>	Ber. 595.68 Gef. 564.8	22.18 22.80	3.05 3.16
18 [Bis(trimethylplumbyl)sulfid]-pentacarbonylmolybdenum(0)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> MoO <sub>5</sub> Pb <sub>2</sub> S	Ber. 17.10 Gef. 17.23	2.35 2.42	
12 [Bis(trimethylgermyl)sulfid]-pentacarbonylwolfram(0)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SW	Ber. 591.45 Gef. 569	22.34 21.80	3.07 3.30
15 [Bis(trimethylstannyl)sulfid]-pentacarbonylwolfram(0)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> SSn <sub>2</sub> W	Ber. 683.65 Gef. 712	19.33 19.88	2.65 3.60
19 [Bis(trimethylplumbyl)sulfid]-pentacarbonylwolfram(0)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> Pb <sub>2</sub> SW	Ber. 15.35 Gef. 15.32	2.11 2.09	

\*) Bestimmung kryoskopisch in Benzol unter Argon.