

Pentacarbonyl(organometallsulfid)chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe¹⁾

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(trimethylstannyl)sulfid und Bis(trimethylplumbyl)sulfid unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Pentacarbonyl(organometallsulfid)chrom(0)-, -molybdän(0)- bzw. -wolfram(0)-Komplexe. Die Infrarot-, Raman- und ¹H-NMR-Spektren werden diskutiert.

Pentacarbonyl(organometal sulfide)chromium, -molybdenum, and -tungsten Complexes¹⁾

The reaction of hexacarbonylchromium, hexacarbonylmolybdenum, or hexacarbonyltungsten with di-*tert*-butyl sulfide, bis(trimethylgermyl) sulfide, bis(trimethylstannyl) 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 ¹H 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 ($p \rightarrow d$) π -Mehrfachbindungsanteilen begründet wird²⁾. Somit schien es fraglich, ob diese Organometallsulfide in der Lage sind, analog den Dialkyl- und Diarylsulfiden in Komplexen als σ -Donatoren aufzutreten³⁾. Die vor unserer Arbeit durchgeführten Untersuchungen über Reaktionen zwischen Übergangsmetallcarbonylhalogeniden und Organozinnsulfiden^{4–8)} verliefen ausnahmslos unter Spaltung von Zinn-Schwefel-Bindungen. Kurz nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung über die erfolgreiche Darstellung von organometallsulfid-substituierten Metallcarbonylen wurden dann allerdings auch einige Pentacarbonylchrom-Komplexe mit Organozinnsulfiden als 6. Liganden dargestellt⁹⁾.

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 1966**, 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.

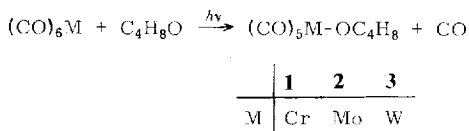
⁷⁾ E. W. Abel, B. C. Crosse und D. B. Brady, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4397 (1965).

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

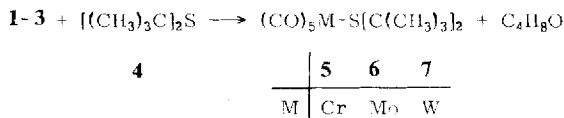
⁹⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **103**, 3563 (1970).

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**)¹⁰⁾.



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



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 ¹H-NMR- und IR-Spektren identifiziert werden konnten. Sie zerfallen unter Komproportionierung und Abscheidung von Hexacarbonylmetall.

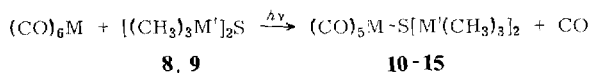
Dagegen können in direkter photochemischer Reaktion, das heißt durch UV-Bestrahlung von Lösungen von Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram und Bis(trimethylgermyl)sulfid (**8**) bzw. Bis(trimethylstannyl)sulfid (**9**) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre die Komplexe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

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

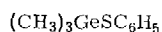
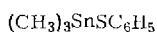
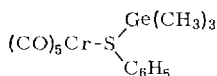
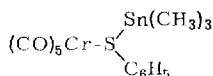
jeweils äquivalente Mengen **16** zugetropft. Der Zersetzungspunkt der ebenfalls sauerstoff- und hydrolyseempfindlichen, leuchtend gelben, kristallinen Verbindungen kann durch rasches Erhitzen mit 95° (**17**), 76° (**18**) und 88° (**19**) ermittelt werden; längere Aufbewahrung ist jedoch nur unterhalb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



$\text{M} \backslash \text{M}'$	Cr	Mo	W
Ge	10	11	12
Sn	13	14	15

**1-3****16**

	17	18	19
M	Cr	Mo	W

**20****21****22****23**

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

Infrarot- und Raman-Spektren

Die Moleküle $(\text{CO})_5\text{M}-\text{S}(\text{M}'\text{R}_3)_2$ entstehen durch Vereinigung einer C_{2v} -Einheit $[\text{S}(\text{M}'\text{R}_3)_2]$ und einer C_{4v} -Einheit $[\text{M}(\text{CO})_5]$. Nachdem am verbindenden Schwefelatom eine sp^2 -Hybridisierung mit Sicherheit auszuschließen ist, werden das Schwefelatom und die Metallatome der beiden $\text{M}'\text{R}_3$ -Gruppen und der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit eine trigonale Pyramide mit dem Schwefelatom als Spitze bilden, so daß die Gesamtmoleküle 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 $(\text{CO})_5\text{ML}$ bei vereinfachender Betrachtung des Liganden als Massenpunkt C_{4v} -Symmetrie an¹¹⁾. Von den hierfür zu erwartenden 4 CO-Valenz-

¹¹⁾ L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

schwingungsbanden sollten beide A_1 - und die B_1 -Schwingung als schwache Signale, die E-Schwingung dagegen als starke Bande im Infrarot-Spektrum auftreten, während im Raman-Spektrum die beiden A_1 -Schwingungen und die B_1 -Schwingung als starke Signale, die E-Schwingung hingegen nur als schwaches Signal erscheinen sollte. Der stark symmetrieeerniedrigende, voluminöse Organometallsulfid-Ligand sollte jedoch die Entartung der E-Schwingung aufheben⁹⁾. 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 Hexacarbonylmetall zu vermeiden war, was sich im Auftreten der schon bei geringster Hexacarbonylmetall-Konzentration sehr stark ausgebildeten F_{10} -Bande bei 1990 bis 2000 cm^{-1} äußerte.

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

Verbindung	νCO IR RE	$A_1^{(2)}$	B_1	E		$A_1^{(1)}$
$(\text{CO})_5\text{CrS}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$ 10	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)
$(\text{CO})_5\text{CrS}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ 13	c)	2065 m 2061 (8)	1978 s 1976 (10)	1940 st 1948 (1)	1931 st	1918 m 1925 (2) 1895 Sch 1888 (10)
$(\text{CO})_5\text{CrS}[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_2$ 17	c)	2058 m 2057 (5)	1973 s 1968 (9)	1935 st 1934 (0)	1925 st 1920 (1)	1912 m 1890 Sch 1879 (10)
$(\text{CO})_5\text{MoS}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$ 11	c)	2068 m 2072 (8)	1975 s 1983 (10)	1948 st	1942 st 1934 (1)	1931 m 1927 (1) 1900 Sch 1891 (10)
$(\text{CO})_5\text{MoS}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ 14	d)	2075 m 2061 (6)	1980 Sch 1975 (10)	1946 st 1951 (0)	1938 st	1919 m 1928 (1) 1895 Sch 1880 (7)
$(\text{CO})_5\text{MoS}[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_2$ 18	c)	2067 m 2068 (6)	1978 s 1979 (10)	1940 st 1954 (1)	1930 st 1928 (2)	1912 m 1882 Sch 1879 (8)
$(\text{CO})_5\text{WS}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$ 12	d)	2074 m 2068 (9)	1976 s 1972 (9)	1937 st 1942 (1)	1932 st	1919 m 1921 (1) 1878 Sch 1895 (10)
$(\text{CO})_5\text{WS}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ 15	d)	2070 m 2060 (8)	1975 s 1970 (10)	1935 st 1940 (0)	1928 st	1915 m 1921 (1) 1895 Sch 1878 (9)
$(\text{CO})_5\text{WS}[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_2$ 19	c)	2065 m 2064 (3)	1970 s 1969 (10)	1930 st 1946 (0)	1921 st 1917 (1)	1909 m 1885 Sch 1871 (6)

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

a) Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer 457, verd. Lösungen in Pentan.

b) Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz.

c) Argon-Laser, Coherent Radiation, 514.5 nm.

d) Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

Unsere Zuordnung, die sich auf Ergebnisse von *Kraihanzel* und *Cotton*¹²⁾ stützt, geht von den drei intensiven Signalen in den Raman-Spektren aus, die zweifelsohne den beiden A_1 und der B_1 -Schwingung zuzuordnen sind. Die längstwellige Bande im Raman-Spektrum ist wohl der $A_1^{(1)}$ -Schwingung zuzuschreiben (νCO der *trans*-ständigen CO-Gruppe). An gleicher Stelle erscheint im Infrarot-Spektrum nur eine schwache Schulter einer mittelstarken Bande, die ca. 20 cm^{-1} im kürzerwelligen

¹²⁾ 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^{a)}. IR-Absorptionen im Bereich 250–500 cm⁻¹a) und Raman-Emissionen im Bereich 10–500 cm⁻¹b) der Liganden **8**, **9** und **16** sowie der Komplexe **10–15** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	8	10	11	12	9	13	14	15	16
	IR	RE ^{d)}	IR	RE ^{c)}	IR	RE ^{d)}	IR	RE ^{d)}	IR
$\nu_{as}Ge_2S$	402 st	410 (1)	382 m	390 (10)	404 m	406 (10)	415 m	409 (10)	
ν_sGe_2S	361 m	361 (5)	360 m	360 (4)	368 m	360 (6)	360 m	358 (5)	
$\nu_{as}Sn_2S$							361 st	365 (1)	348 m
$\nu_{as}Pb_2S$							320 m	320 (4)	325 m
ν_sSn_2S								320 m	321 (8)
ν_sPb_2S								320 (5)	280 m
$\nu_{Cr}-S$								214 (2)	285 (9)
$\delta_{as}GeC_3$									
$\nu_{Mo}-S$									
δ_sGeC_3									
$\delta_{as}SnC_3$									
δ_sSnC_3									
$\delta_{as}PbC_3$									
δ_sPbC_3									
$\nu W-S$									
δGe_2S									
δSn_2S									
δPb_2S									

^{a)} Die vollständigen Infrarot-Spektren erscheinen im Rahmen der DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

^{b)} Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer 457, in Nujol, kapillar.

^{c)} Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz.

^{d)} Argon-Laser, Coherent Radiation, 514,5 nm.
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 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 σ - und π -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 σ -Donor- und π -Acceptorereigenschaften nahezu gleich sind.

Entsprechend der Symmetrie-Erniedrigung des $M(\text{CO})_5$ -Gerüsts 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 Symmetrie-Elementen verbunden. Die interessierenden Frequenzwerte der Liganden **8**, **9**¹³⁾ 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 Gesamtmoleküle auftreten. Entgegen unseren bisherigen Angaben¹⁾ 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 cm^{-1} (**15**) zu, was durch Vergleiche mit den Raman-Spektren von analogen Organometallselenid- und Organometalltellurid-Komplexen¹⁴⁾ gerechtfertigt wird.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-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.

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

¹⁴⁾ H. Schumann und R. Mohtachemi, in Vorbereitung.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen der ^1H -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 $J(^1\text{HC}^{117,119}\text{Sn})$ sowie $J(^1\text{HC}^{208}\text{Pb})$ (Varian DA 60, 60 MHz)

Verbindung	δ (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)
4	+348.6			
5	+362.2			
6	+350.5			
7	+363.2			
8	+402.7			
10	+409.5			
11	+407.6			
12	+414.1			
9	+414.7	54.0	56.8	
13	+416.2	53.2	55.6	
14	+408.0	53.5	56.5	
15	+409.6	54.0	56.5	
16	+378.2			63.6
17	+368.8			61.4
18	+369.0			61.8
19	+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 O_2 und H_2O 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 Rühren 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 vorgeschaltetem Trockenrohr (P_4O_{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 Rühren die angegebene Menge **4** bzw. **16**, gelöst in jeweils 50 ml Tetrahydrofuran, zutropft und anschließend die angegebene Zeit im Falle von **5**–**7** bei Raumtemp., im Falle von **17**–**19** bei 0° 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°). **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) ₆ g (mmol)	Reakt.- Zeit (h)	Reaktionsprodukt	Ausb. g (%)	Zers.-P.
1.5 (10) 4	2.2 (10) Cr	10	(CO) ₅ CrS[C(CH ₃) ₃] ₂	5 1.4 (42)	61°
3.2 (22) 4	5.3 (20) Mo	11	(CO) ₅ MoS[C(CH ₃) ₃] ₂	6 2.9 (38)	Öl
2.5 (17) 4	5.3 (15) W	14	(CO) ₅ WS[C(CH ₃) ₃] ₂	7 1.9 (41)	69°
4.3 (16) 8	3.3 (15) Cr	8	(CO) ₅ CrS[Ge(CH ₃) ₃] ₂	10 4.1 (60)	70–110°
2.7 (10) 8	2.6 (10) Mo	9	(CO) ₅ MoS[Ge(CH ₃) ₃] ₂	11 4.1 (81)	72°
2.7 (10) 8	3.5 (10) W	8	(CO) ₅ WS[Ge(CH ₃) ₃] ₂	12 5.4 (91)	88°
3.6 (10) 9	2.2 (10) Cr	5	(CO) ₅ CrS[Sn(CH ₃) ₃] ₂	13 4.9 (89)	95°
7.2 (20) 9	5.3 (20) Mo	6	(CO) ₅ MoS[Sn(CH ₃) ₃] ₂	14 5.5 (46)	74°
3.6 (10) 9	3.5 (10) W	4	(CO) ₅ WS[Sn(CH ₃) ₃] ₂	15 6.7 (98)	97°
3.8 (7) 16	1.1 (5) Cr	8	(CO) ₅ CrS[Pb(CH ₃) ₃] ₂	17 1.5 (41)	95°
3.2 (6) 16	1.3 (5) Mo	15	(CO) ₅ MoS[Pb(CH ₃) ₃] ₂	18 1.0 (27)	76°
3.8 (7) 16	2.1 (6) W	12	(CO) ₅ WS[Pb(CH ₃) ₃] ₂	19 1.9 (36)	88°
2.3 (10) 20	2.2 (10) Cr	8	(CO) ₅ CrS[Ge(CH ₃) ₃]C ₆ H ₅	22 3.8 (90)	45–100°
2.7 (10) 21	2.2 (10) Cr	8	(CO) ₅ CrS[Sn(CH ₃) ₃]C ₆ H ₅	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 ₁₁ H ₁₈ CrGe ₂ O ₅ S	Ber. 459.54 Gef. 465	28.75 28.90	3.95 3.90
13 [Bis(trimethylstanny)sulfid]-pentacarbonylchrom(0)	C ₁₁ H ₁₈ CrO ₅ SSn ₂	Ber. 551.74 Gef. 570	23.95 24.10	3.29 3.28
17 [Bis(trimethylplumbyl)sulfid]-pentacarbonylchrom(0)	C ₁₁ H ₁₈ CrO ₅ Pb ₂ S	Ber. Gef.	18.13 18.14	2.49 2.56
22 Pentacarbonyl[phenyl(trimethylgermyl)sulfid]chrom(0)	C ₁₄ H ₁₄ CrGeO ₅ S	Ber. 418.94 Gef. 430	40.14 40.00	3.37 3.52
23 Pentacarbonyl[phenyl(trimethylstanny)sulfid]chrom(0)	C ₁₄ H ₁₄ CrO ₅ SSn	Ber. 465.04 Gef. 475	36.16 36.50	3.03 3.20
11 [Bis(trimethylgermyl)sulfid]-pentacarbonylmolybdän(0)	C ₁₁ H ₁₈ Ge ₂ MoO ₅ S	Ber. 503.48 Gef. 531	26.24 25.80	3.60 3.90
14 [Bis(trimethylstanny)sulfid]-pentacarbonylmolybdän(0)	C ₁₁ H ₁₈ MoO ₅ SSn ₂	Ber. 595.68 Gef. 564.8	22.18 22.80	3.05 3.16
18 [Bis(trimethylplumbyl)sulfid]-pentacarbonylmolybdän(0)	C ₁₁ H ₁₈ MoO ₅ Pb ₂ S	Ber. Gef.	17.10 17.23	2.35 2.42
12 [Bis(trimethylgermyl)sulfid]-pentacarbonylwolfram(0)	C ₁₁ H ₁₈ Ge ₂ O ₅ SW	Ber. 591.45 Gef. 569	22.34 21.80	3.07 3.30
15 [Bis(trimethylstanny)sulfid]-pentacarbonylwolfram(0)	C ₁₁ H ₁₈ O ₅ SSn ₂ W	Ber. 683.65 Gef. 712	19.33 19.88	2.65 3.60
19 [Bis(trimethylplumbyl)sulfid]-pentacarbonylwolfram(0)	C ₁₁ H ₁₈ O ₅ Pb ₂ SW	Ber. Gef.	15.35 15.32	2.11 2.09

*) Bestimmung kryoskopisch in Benzol unter Argon.