

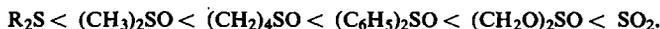
WALTER STROHMEIER und JOHANN FRIEDRICH GUTTENBERGER

**S-Haltige Verbindungen
als Liganden in photochemisch hergestellten Derivaten
des Cyclopentadienylmangantricarbonyls**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 31. Januar 1964)

Cyclopentadienylmangantricarbonyl reagiert photochemisch unter CO-Abspaltung mit den Donatoren D (D = Alkylsulfide, Sulfoxide, Sulfite und Schwefeldioxid) unter Bildung der Monosubstitutionsprodukte $C_5H_5Mn(CO)_2D$. Die Bindung zwischen Mangan und Donator D erfolgt über den Schwefel. — Die Neigung des Schwefels zur Ausbildung von Elektronenrückgabebindungen nimmt zu in der Reihe:



Während zahlreiche Metallcarbonylderivate mit Liganden der Elemente der V. Gruppe bekannt sind, wurden nur relativ wenig Derivate mit Schwefelverbindungen synthetisiert. Man kennt vor allem Substitutionsprodukte von zweikernigen Cyclopentadienylmetallcarbonylen, in denen CO-Molekeln durch Dimethyldisulfid ersetzt sind¹⁾. Von einkernigen Substitutionsprodukten des Molybdänhexacarbonyls wurden $Mo(C_4F_6S_2)_3$ ²⁾ und $Mo(CO)_3D_3$ beschrieben, wobei letztere durch Umsetzung von Cycloheptatrienmolybdäntricarbonyl mit den Donatoren D (D = $(CH_3)_2S$, $(C_2H_5)_2S$, $(CH_2)_4S$ und $(NH_2)_2CS$) zugänglich waren³⁾. Dagegen gelang es unseres Wissens bisher nicht, Mono- oder Disubstitutionsprodukte der Metallcarbonyle der VI. und VII. Gruppe mit Schwefelverbindungen herzustellen, obwohl z. B. die analogen Phosphorverbindungen bekannt sind.

Untersuchungen an $Mo(CO)_3(SR)_3$ ergaben Hinweise, daß Schwefel wie Phosphor zur Ausbildung von Elektronenrückgabebindungen befähigt ist. Da andererseits $Mo(CO)_6$, im Gegensatz zu $W(CO)_6$ und $Cr(CO)_6$, isolierbare trisubstituierte Derivate mit O-Basen, wie Tetrahydrofuran oder Diäthylenglykoldimethyläther bildet⁴⁾, scheint Molybdän als Zentralatom zur Bindung von Elementen der VI. Gruppe besonders geeignet zu sein. Die Frage, ob andere Metallcarbonyle ebenfalls einfache Substitutionsprodukte mit Schwefelverbindungen bilden können, war bisher ungeklärt.

Unsere Untersuchungen in dieser Richtung führten zur photochemischen Herstellung von $C_5H_5Mn(CO)_2SO(CH_3)_2$ und $C_5H_5Mn(CO)[SO(CH_3)_2]_2$ aus Cyclopentadienylmangantricarbonyl und Dimethylsulfoxid⁵⁾; die thermische Umsetzung der Komponenten gelang nicht. Auch hierbei zeigte sich die generelle Anwendbarkeit der

1) R. B. KING, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1587 [1963]; R. H. HOLM, R. B. KING und F. G. A. STONE, J. inorg. Chem. **2**, 219 [1963]; R. B. KING, P. M. TREICHEL und F. G. A. STONE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3600 [1961].

2) R. B. KING, J. inorg. Chem. **2**, 641 [1963].

3) F. A. COTTON und F. ZINGALES, J. inorg. Chem. **1**, 145 [1962].

4) R. P. M. WERNER und T. H. COFFIELD, Chem. and Ind. **1960**, 936.

5) W. STROHMEIER und J. F. GUTTENBERGER, Z. Naturforsch. **18b**, 667 [1963].

photochemischen Methode zur Darstellung von Substitutionsprodukten der Metallcarbonyle und ihrer Derivate⁶⁾.

A. S-Derivate des Cyclopentadienylmangantricarbonyls

Bei der photochemischen Reaktion von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Alkyl- und Arylsulfiden, Sulfoxiden, Sulfiten, SH_2 und SO_2 ließ sich eine Anzahl neuer Derivate fassen, die in einer Tabelle zusammengestellt sind. Daneben wurde versucht, Einblick in die Abhängigkeit der Stabilität und der Bindungsverhältnisse der Mn—S-Bindung in $C_5H_5Mn(CO)_2D$ vom Bindungszustand des Schwefelatoms in den verschiedenen Donatoren zu erhalten.

Die Dialkylsulfidderivate ließen sich leicht rein aus der Reaktionslösung isolieren. Dagegen gelang es nicht, die Diphenylsulfidverbindung zu fassen, obwohl sie sich photochemisch bildet. Wir vermuten, daß die Donator-Acceptor- σ -Bindung zwischen Mn und S unter dem Einfluß der negativen Phenylgruppen geschwächt wird. Diese Verringerung der Elektronendichte am Schwefel wird zwar die Elektronenrückgabe vom Mangan zum Schwefel etwas begünstigen, jedoch kann dieser Effekt die Schwächung der σ -Bindung nicht überkompensieren. Gleiches wurde bei Aromatenmetalltricarbonylderivaten $ArM(CO)_2D$ beobachtet⁷⁾. Die Stabilität der Zentralatom-Donator-Bindung ist bei „n“-Donatoren durch die Stärke der σ -Bindung festgelegt, während die überlagerte d_{π} - d_{π} -Bindung (Elektronenrückgabe) in den meisten Fällen nur einen zusätzlichen Beitrag zur Bindungsverfestigung liefert.

Substitutionsprodukte des Cyclopentadienylmangantricarbonyls und ihre C=O- und S=O-Schwingungsfrequenzen ν (cm^{-1}). Der Übersicht wegen wurden nur die kurzwelligsten Frequenzen angegeben

Donator D	Verbindung $C_5H_5Mn(CO)_2D$ $\nu_{C=O^a)}$	$\nu_{S=O^b)}$	Freier Donator $\nu_{S=O^b)}$	$\Delta \nu$ $\nu_{-2\nu}$
$C=O$	2025			
O-Donatoren	1930			
N-Donatoren	1930			
$P(C_6H_5)_3$	1940			
$S(C_2H_5)_2$	1938			
$S(CH_2)_4$	1935			
$SH_2^c)$	1938			
$S(C_6H_5)_2^c)$	1938			
$OS(CH_3)_2$	1949	1101	1071	+30
$OS(CH_2)_4$	1949	1055	1034	+21
$OS(C_6H_5)_2$	1953	1058	1052	+6
$OS(OCH_2)_2$	1976	1205	1220	-15
SO_2	2028	1282 ^{d)}	1333 ^{d)}	-51

a) in Benzol. b) In CS_2 . c) Nicht als Festsubstanz isolierbar. d) In Benzol, da in CS_2 unlöslich.

B. Natur der Mn—D-Bindung und CO-Frequenz

Obwohl $C_5H_5Mn(CO)_3$ photochemisch mit O-Basen, wie Äthern, unter CO-Abspaltung reagiert, lassen sich aus der Reaktionslösung keine festen Produkte isolieren⁸⁾.

6) W. STROHMEIER und K.L. GERLACH, Chem. Ber. 93, 2087 [1960].

7) W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Chem. Ber. 96, 2859 [1963].

8) W. STROHMEIER, CL. BARBEAU und D. v. HOBE, Chem. Ber. 96, 3254 [1963].

Mit *N*-Basen sind jedoch entsprechende Derivate erhältlich⁹⁾. *O*-Basen weisen gegenüber dem intermediär gebildeten Acceptor $\{C_5H_5Mn(CO)_2\}$ wesentlich schwächere Donatoreigenschaften auf als *N*-Basen. Da der gleiche Sachverhalt gegenüber Acceptoren der III. Gruppe besteht¹⁰⁾, scheint kein prinzipieller Unterschied zwischen den Acceptoren XR_3 und $\{C_5H_5Mn(CO)_2\}$ zu bestehen.

Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen der Stabilität der Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2D$ und der Änderung der CO-Frequenz ergaben für die Sauerstoff- und Stickstoffliganden *D* das überraschende Ergebnis, daß die CO-Frequenz innerhalb der experimentellen Meßgenauigkeit unabhängig von der Art des Donators ist und in Benzol bei 1930/cm liegt¹¹⁾. Die Stärke der σ -Bindung zwischen dem Zentralatom Mn und dem funktionellen Atom der „n“-Donatoren, die zu keiner Elektronenrückgabe befähigt sind, läßt sich also nicht aus der Lage der CO-Frequenz abschätzen. Bei den Elementen Phosphor und Schwefel können jedoch deren unbesetzte d-Orbitale mit den besetzten d-Orbitalen des Mangans unter Bildung einer d_{π} - d_{π} -Bindung überlappen (Elektronenrückgabe).

Aus der Tabelle ergibt sich für diese Verbindungen ein Ansteigen der CO-Frequenz von 1930 auf ungefähr 1938/cm, da das Donatoratom Ladung vom Zentralatom abzieht und somit die Anteiligkeit der linken Grenzform an der Gesamtstruktur begünstigt wird ($M-C\equiv O \leftrightarrow M=C=\bar{O}$). Die Fähigkeit des Schwefelatoms, in Alkylsulfiden als π -Acceptor in $C_5H_5Mn(CO)_2D$ zu fungieren, ist also vergleichbar mit derjenigen des Phosphors in $P(C_6H_5)_3$. Dies darf man auf Grund von IR-Messungen auch für die Verbindungen $Mo(CO)_3D_3$ annehmen³⁾. Die relativ geringe Änderung der CO-Frequenz beim Übergang von *N*-Basen zu den Alkylsulfiden läßt vermuten, daß der Anteil der Elektronenrückgabebindung an der Mn-S-Gesamtbindung nur gering ist.

Die Tendenz des Schwefelatoms zur Ausbildung einer π -Bindung nimmt jedoch beim Übergang vom zweibindigen über den dreibindigen Schwefel zum Schwefeldioxid hin zu¹²⁾. Diese Tatsache zeigt sich in der Tabelle an der starken Änderung der CO-Frequenz, die für R_2S bei 1938/cm liegt und über die Sulfoxide und Alkylsulfite zum SO_2 hin bis auf 2028/cm ansteigt. Es ist somit anzunehmen, daß im $C_5H_5Mn(CO)_2SO_2$ die Elektronenrückgabe bereits wesentlichen Anteil an der Mn-S-Gesamtbindung hat.

C. Elektronenrückgabe und S=O-Frequenz

Weiteren Einblick in die Änderungen der Ladungsverteilung am Schwefel bei Komplexbindung vermittelt die Größe der S=O-Frequenz in Sulfoxiden, Sulfiten und im Schwefeldioxid.

Allgemein lassen sich die Bindungsverhältnisse in Sulfoxiden oder Sulfiten durch die beiden Grenzformeln $R_2S=\bar{O} \leftrightarrow R_2\overset{\oplus}{S}-\bar{O}^{\ominus}$ beschreiben.

Bei Komplexbindung dieser Schwefelliganden an einen Acceptor verringert sich die Elektronendichte am Schwefel, wodurch die Bindung zwischen Schwefel und Sauer-

9) W. STROHMEIER und J. F. GUTTENBERGER, Chem. Ber. 97, 1256 [1964].

10) Zusammenfassung: F. G. A. STONE, Chem. Reviews 58, 101 [1958].

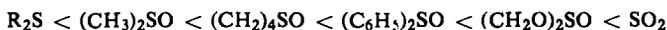
11) W. STROHMEIER, J. F. GUTTENBERGER und H. HELLMANN, Z. Naturforsch. 19b, 353 [1964].

12) W. MOFFITT, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 200, 409 [1950].

stoff verstärkt wird, da nun Elektronen der p-Orbitale des O-Atoms freie d-Orbitale des Schwefels besetzen. Im komplexgebundenen R_2SO überwiegt somit die Anteiligkeit der Struktur $R_2S=\bar{O}$, was eine Erhöhung der Frequenz der S=O-Bindung zur Folge hat. Tatsächlich wurde experimentell eine solche Frequenzerhöhung für die Sulfoxide gefunden (vgl. Tabelle, Spalte „Freier Donator“). Umgekehrt liegen dagegen die Verhältnisse bei Sulfiten und bei SO_2 . Hier ist die S=O-Frequenz im gebundenen

Donator niedriger als im freien, was für ein Überwiegen der Struktur $R_2\overset{\oplus}{S}-\overset{\ominus}{O}$ spricht, da die zunehmende Elektronenrückgabe $Mn\Rightarrow S$ die Elektronendichte am S-Atom stark erhöht und die $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung zwischen Sauerstoff und Schwefel schwächt.

Die kontinuierliche Abnahme der Differenz $\Delta\nu$ zwischen den S=O-Frequenzen im gebundenen und freien R_2SO (s. Tabelle) ist in guter Übereinstimmung mit der Zunahme der C=O-Frequenzen und bestätigt, daß die Neigung des S-Atoms zur Ausbildung von Elektronenrückgabebindungen in der Reihe



zunimmt.

Die Acceptoreigenschaft von SO_2 ¹³⁾ kommt auch in der Komplexbildung mit Pyridin, Aminen und Ketonen zum Ausdruck¹⁴⁾, wobei im Pyridinkomplex, wie das Raman-Spektrum zeigt, die S=O-Frequenz bei 1130 gegenüber 1145/cm im freien SO_2 liegt¹⁵⁾.

D. Zur Frage Mn-SO- oder Mn-OS-Bindung

Die Möglichkeit, daß die Liganden D ($D=R_2SO$, $(CH_2O)_2SO$, SO_2) in den Derivaten $C_5H_5Mn(CO)_2D$ über den Sauerstoff an das Mangan gebunden sind, läßt sich aus folgenden Gründen ausschließen: a) Es gelang bisher nicht, Derivate von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit O-Basen zu isolieren. b) Die Frequenz der CO-Banden liegt bei den untersuchten Schwefelkomplexen im Bereich der Donatoren, die zur Ausbildung von Elektronenrückgabebindungen befähigt sind (s. Tabelle); eine Bindung über das O-Atom würde eine Verschiebung der S=O-Frequenz nach kleineren Wellenzahlen zur Folge haben¹⁶⁾. c) Sulfone, die ja am Schwefel kein freies Elektronenpaar haben, bilden mit $C_5H_5Mn(CO)_3$ keine Derivate (s. Versuchsteil).

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die apparative Anordnung wurde bereits beschrieben⁶⁾. Alle Arbeiten wurden unter N_2 durchgeführt.

Cyclopentadienylmangandicarbonyl-Diphenylsulfoxid, $C_5H_5Mn(CO)_2SO(C_6H_5)_2$: 543 mg (2.7 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 770 mg (3.8 mMol) $SO(C_6H_5)_2$ in 25 ccm Methanol wurden unter Zwischenschaltung eines Wärmefilters bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, wobei das gelbe Substitutionsprodukt ausfiel. Es wurde abgenutscht und 3 mal mit

¹³⁾ D. BOOTH, F. S. DAINTON und K. J. IVIN, Trans. Faraday Soc. **55**, 1293 [1959].

¹⁴⁾ L. I. ANDREWS, Chem. Reviews **54**, 713 [1954].

¹⁵⁾ A. TRAMER, Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim. **5**, 501 [1957].

¹⁶⁾ F. A. COTTON, R. FRANCIS und W. D. HORROCKS JR., J. phys. Chem. **64**, 1534 [1960].

wenig Methanol gewaschen. Ausb. 380 mg (38%, bez. auf abgespaltenes CO). Schmp. 180° (Kofler-Bank); schwer löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aceton, mäßig in Benzol, unlöslich in Wasser.

$C_{19}H_{15}MnO_3S$ (378.3) Ber. C 60.32 H 4.00 Mn 14.52 S 8.48
Gef. C 60.42 H 4.02 Mn 14.3 S 8.20

Cyclopentadienylmangandicarbonyl-Äthylensulfit, $C_5H_5Mn(CO)_2SO(OCH_2)_2$: 939 mg (4.6 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 2 ccm (25.5 mMol) Äthylensulfit wurden in 25 ccm Diäthyläther unter Zwischenschaltung eines Wärmefilters bis zur Abspaltung von 0.43 Moläquiv. CO bestrahlt. Die gelbe, trübe Reaktionslösung wurde filtriert, im Rotationsverdampfer bei 40°/20 Torr soweit als möglich eingengt, der Rückstand mit 3 ccm Wasser versetzt und auf 2° gekühlt. Nach Kratzen der Gefäßwand mit einem Glasstab kristallisierte die Verbindung aus. Die Mutterlauge wurde abgossen, das Produkt i. Hochvak. bei 45° getrocknet und aus Heptan umkristallisiert. Ausb. 435 mg (77%, bez. auf abgespaltenes CO). Die hellgelbe Substanz mit Schmp. 120° (Kofler-Bank) läßt sich unter Zers. bei 105° i. Hochvak. sublimieren. Schwer löslich in Wasser, mäßig in aliphat. Kohlenwasserstoffen, gut in aromat. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aceton.

$C_9H_9MnO_5S$ (284.2) Ber. C 38.04 H 3.19 Mn 19.33 S 11.29
Gef. C 38.03 H 2.83 Mn 19.5 S 11.08

Cyclopentadienylmangandicarbonyl-Schwefeldioxid, $C_5H_5Mn(CO)_2SO_2$: In die Lösung von 474 mg (2.3 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 20 ccm Benzol wurde 10 Min. lang SO_2 eingeleitet, anschließend unter weiterem Einleiten von SO_2 5 Stdn. bestrahlt. Die trübe Reaktionslösung wurde filtriert, das klare gelbe Filtrat im Rotationsverdampfer bei 30°/20 Torr zur Trockne gebracht und der Rückstand 5 mal mit je 10 ccm Wasser von 60° digeriert. Nach Eindampfen der vereinigten gelben wäbr. Anteile im Rotationsverdampfer bei 40°/20 Torr wurde der Rückstand i. Hochvak. bei 60° sublimiert. Ausb. 62 mg (11%, bez. auf eingewogenes $C_5H_5Mn(CO)_3$). Die gelborange farbene Substanz ist bis 80° stabil, schwer löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen, mäßig in Wasser und gut in aromat. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aceton.

$C_7H_5MnO_4S$ (240.1) Ber. C 35.01 H 2.10 Mn 22.88 S 13.36
Gef. C 35.10 H 2.09 Mn 22.8 S 13.41

Cyclopentadienylmangandicarbonyl-Diäthylsulfid, $C_5H_5Mn(CO)_2S(C_2H_5)_2$: 580 mg (2.8 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 1 ccm (9.4 mMol) Diäthylsulfid wurden in 25 ccm Hexan unter Zwischenschaltung eines Wärmefilters bis zur Abspaltung von 0.86 Moläquiv. CO bestrahlt. Die trübe Reaktionslösung wurde filtriert und das rote Filtrat im Rotationsverdampfer bei 40°/20 Torr auf 3 ccm eingengt. Nach Abkühlen auf -30° und Reiben der Gefäßwand kristallisierte das Produkt aus, das, nach Dekantieren der Mutterlauge, i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Ausb. 288 mg (44%, bez. auf abgespaltenes CO). Zur Reinigung wurden 100 mg der Verbindung in 10 ccm Hexan von 40° gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat auf -40° gekühlt, wobei das Produkt in gelben Nadeln auskristallisierte. Schmp. 34° (Kofler-Bank); in Wasser schwer, in aliphat. Kohlenwasserstoffen mäßig, in aromat. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aceton gut löslich.

$C_{11}H_{15}MnO_2S$ (266.2) Ber. C 49.62 H 5.67 Mn 20.60 S 12.20
Gef. C 49.39 H 5.76 Mn 20.2 S 11.8

Cyclopentadienylmangandicarbonyl-Tetramethylensulfid, $C_5H_5Mn(CO)_2S(CH_2)_4$: 870 mg (4.3 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 1 ccm (9.5 mMol) Tetramethylensulfid in 25 ccm Heptan wurden bis zur Abspaltung von 0.77 Moläquiv. CO bestrahlt. Die trübe Lösung wurde filtriert, im Rotationsverdampfer bei 40°/20 Torr auf ~ 3 ccm eingengt und der Rückstand 1 Stde.

bei 45° i. Hochvak. belassen. Zutropfen von 1 ccm Heptan, Kühlen auf -60° und Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab ließen die Substanz auskristallisieren. Die gelborangefarbene Verbindung wurde abgenutscht, mit wenig halbkonz. Salzsäure, dann mit 3 ccm kaltem Heptan gewaschen und bei 40° i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 422 mg (49%, bez. auf abgespaltenes CO). Schmp. 59° (aus Heptan); unlöslich in Wasser, mäßig löslich in aliph. Kohlenwasserstoffen und gut löslich in arom. Kohlenwasserstoffen.

$C_{11}H_{13}MnO_2S$ (264.2) Ber. C 50.00 H 4.96 Mn 20.79 S 12.14
Gef. C 50.49 H 4.67 Mn 20.4 S 11.84

Cyclopentadienylmangandicarbonyl-Tetramethylsulfoxid, $C_5H_5Mn(CO)_2SO(CH_2)_4$: 505 mg (2.5 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 1.5 ccm (15.8 mMol) *Tetramethylsulfoxid* in 25 ccm Benzol wurden bis zur Abspaltung von 0.81 Moläquiv. CO bestrahlt. Die gelborangefarbene Lösung wurde im Rotationsverdampfer bei 40°/20 Torr auf 2 ccm eingengt, mit 1 ccm Wasser tropfenweise versetzt, die ausgeschiedenen Kristalle mit 5 ccm kaltem Wasser gewaschen, bei 40° i. Hochvak. getrocknet und anschließend 2mal i. Hochvak. bei 110° Badtemperatur sublimiert. Ausb. 200 mg (35%, bez. auf abgespaltenes CO). Die gelbe Substanz schmilzt bei 135° (Kofler-Bank), löst sich wenig in Wasser und verd. Salzsäure, mäßig in aliph. Kohlenwasserstoffen und gut in Alkoholen, Aceton und arom. Kohlenwasserstoffen.

$C_{11}H_{13}MnO_3S$ (280.2) Ber. C 47.15 H 4.67 Mn 19.60 S 11.44
Gef. C 47.32 H 4.68 Mn 20.0 S 11.61

Versuch zur Herstellung von $C_5H_5Mn(CO)_2SH_2$: 606 mg (3 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 0.95 Moläquiv. CO bestrahlt; die rote Lösung wurde auf -50° gekühlt, in einen mit N_2 gefüllten Kolben übergeführt, bei -80° 20 g (58.9 mMol) H_2S aufkondensiert und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Farbe der Lösung nach Braun umschlug. Bei raschem Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bei 20 Torr und 40° Badtemperatur schied sich am Kolbenrand eine grüne Substanz ab, die sich langsam zersetzte. Bei Luftzutritt erfolgte spontane Zersetzung zu graubraunem Pulver. Die instabile Verbindung ließ sich nicht analysieren, jedoch gelang es, bei raschem Arbeiten unter Luftausschluß das IR-Spektrum aufzunehmen.

Versuch zur Herstellung von $C_5H_5Mn(CO)_2S(C_6H_5)_2$: 505 mg (2.5 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 1 ccm (6.0 mMol) *Diphenylsulfid* wurden in 25 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 0.50 Moläquiv. CO bestrahlt.

Ein definiertes Produkt ließ sich aus der Reaktionslösung nicht isolieren. Nach Zugabe von $P(C_6H_5)_3$ zur Reaktionslösung erhielt man jedoch $C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$, was als indirekter Nachweis für das in der Reaktionslösung vorhandene $C_5H_5Mn(CO)_2S(C_6H_5)_2$ gewertet wurde, da diese Verbindung durch Zugabe von $P(C_6H_5)_3$ zur bestrahlten Lösung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ nicht erhalten wurde. Auch das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches mit $\nu_{C=O} = 1938/cm$ spricht für das Vorhandensein der Diphenylsulfidverbindung in der Lösung.

Versuch zur Herstellung von $C_5H_5Mn(CO)_2SO_2(CH_3)_2$: 230 mg (1.1 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 170 mg (1.8 mMol) $(CH_3)_2SO_2$ wurden in 25 ccm Benzol bestrahlt. Die gesuchte Verbindung war nicht isolierbar.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Doppelstrahlspektrophotometer der Firma E. Leitz mit NaCl-Prisma aufgenommen. In der Tabelle wurden der Übersichtlichkeit wegen nur die Absorptionen mit der größten Wellenzahl angegeben.