

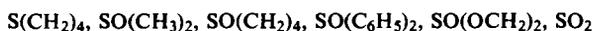
WALTER STROHMEIER, JOHANN FRIEDRICH GUTTENBERGER  
und GERHARD POPP

**Einfluß der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung zwischen Metall und S-haltigem  
Ligand auf die Stabilität photochemisch hergestellter  
Metallcarbonylderivate**

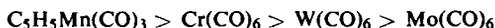
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 30. Januar 1965)

Die Metallcarbonyle  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und in einigen Fällen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  reagieren photochemisch mit den S-haltigen Liganden D:



unter Bildung der Substitutionsprodukte  $\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{D}$ . — Die Stabilität der  $\text{M}-\text{S}-\sigma$ -Bindung in  $\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{D}$  nimmt in der angegebenen Reihenfolge der Donatoren ab, während die Tendenz zur Rückgabebindung in der gleichen Reihenfolge zunimmt. — Da jedoch der Einfluß der  $\sigma$ -Bindung den der Rückgabebindung übertrifft, nimmt die Stabilität der Derivate  $\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{D}$  in der angegebenen Reihenfolge der Donatoren ab. — Die Tendenz des Zentralatoms zur Rückgabebindung (relative  $\pi$ -Donatorstärke) nimmt in der Reihe



ab. — IR-Messungen der Frequenz  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  bestätigen die aus Stabilitätsbetrachtungen gefundene relative Abstufung der  $\pi$ -Acceptorstärke des Schwefels in den angegebenen Liganden.

Im Zuge unserer Untersuchungen über den Einfluß der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung zwischen dem Zentralatom M und dem funktionellen Atom des Donators D in Metallcarbonyl-derivaten auf die Stabilität der Donator-Acceptor-Bindung  $\text{M}-\text{D}$  konnten wir zeigen, daß die  $\sigma$ -Bindung in  $\text{M}-\text{D}$  von der Acceptorstärke am Zentralatom und der Donatorstärke am funktionellen Atom des Donators D abhängt. Als Maß für die relative Donatorstärke der O- und N-haltigen Liganden kann dabei die Dissoziationskonstante  $K_{\text{Diss}}$  der Komplexverbindungen  $\text{A}-\text{D}$  mit den Acceptoren  $\text{A} = \text{J}_2, \text{BF}_3$  und  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  genommen werden<sup>1)</sup>. Stabile Derivate  $\text{YM}(\text{CO})_{x-1}\text{D}$  ( $\text{Y} = \text{Aromat}$  oder  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) wurden erhalten, wenn der Winkel  $\text{R}-\text{N}-\text{R}$  am N-haltigen Liganden  $109^\circ$  beträgt, was einer  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung entspricht<sup>1)</sup>.

Ist der  $\sigma$ -Bindung in  $\text{M} \rightleftharpoons \text{D}$  eine  $\text{d}_\pi\text{-d}_\pi$ -Elektronenrückgabebindung (Backdonation) überlagert, so ist für die Stabilität der  $\text{M} \rightleftharpoons \text{D}$ -Bindung in erster Linie die  $\sigma$ -Bindung verantwortlich, während die überlagerte  $\text{d}_\pi\text{-d}_\pi$ -Bindung nur einen korrigierenden Einfluß auf die Stabilität ausübt<sup>2)</sup>. Umgekehrt liegen die Verhältnisse, wenn der  $\sigma$ -Bindung in  $\text{M} \rightleftharpoons \text{D}$  eine  $\text{d}_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindung mit  $\text{D} = \text{Alken}$  oder  $\text{Alkin}$  überlagert ist<sup>3)</sup>.

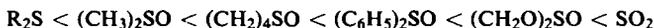
1) W. STROHMEIER und J. F. GUTTENBERGER, Chem. Ber. 97, 1256 [1964].

2) W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Chem. Ber. 96, 2859 [1964].

3) W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Chem. Ber. 98, 1598 [1965].

Diese Gesetzmäßigkeit wurde gefunden, indem am Zentralatom die Elektronendichte so variiert wurde, daß seine Acceptorstärke zunahm und gleichzeitig seine Donatorstärke für die  $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ - bzw.  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindung abnahm. Uns interessierte nun die Frage, ob man zu den gleichen Gesetzmäßigkeiten kommt, wenn man durch geeignete Substitution am *Donator* die Elektronendichte seines funktionellen Atomes ändert.

Durch Untersuchungen der  $\tilde{\nu}_{C=O}$ -Frequenz in den S-haltigen Derivaten  $C_5H_5Mn(CO)_2D$  des Cyclopentadienylmangantricarbonyls ist bereits bekannt, daß die Neigung des Schwefels in den Donatoren D zur Ausbildung einer Elektronenrückgabebindung in der Reihe



zunimmt<sup>4)</sup>.

Da diese untersuchten Verbindungen  $C_5H_5Mn(CO)_2D$  jedoch relativ stabil sind, konnte der Einfluß der zunehmenden Rückgabebindung auf die Stabilität der  $Mn \Rightarrow D$ -Bindung nicht eindeutig erfaßt werden. Wir haben daher versucht, von anderen Metallcarbonylen diese Derivate herzustellen, nachdem nur vereinzelt einkernige Substitutionsprodukte wie  $Mo(C_4F_6S_2)_2$ <sup>5)</sup> oder  $Mo(CO)_3D_3$ <sup>6)</sup> in der Literatur erwähnt wurden und die Frage offen war, ob S-haltige Verbindungen überhaupt generell als Liganden in Metallcarbonylderivaten fungieren können, wie das für die „n“-Donatoren mit Stickstoff, Phosphor, Arsen etc. als funktionelles Atom bekannt ist<sup>7)</sup>.

#### A. REAKTION MIT METALLHEXACARBONYLEN

Die photochemische Reaktion der Metallhexacarbonyle mit S-Donatoren unter Abspaltung eines Moläquivalentes CO verläuft glatt bis zur Bildung des Monosubstitutionsproduktes  $M(CO)_5D$ . Alle erstmals hergestellten Verbindungen entsprechen in ihren Eigenschaften den bereits gut bekannten Substanzen  $M(CO)_5D$  mit D = P- oder N-haltiger Donator. Sie lösen sich schwer in Wasser, mäßig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ihre IR-Spektren zeigen im Carbonylbereich zwischen 2100 und 1700/cm die 3 für einen  $M(CO)_5D$ -Komplex charakteristischen Absorptionsbanden<sup>8)</sup>, von welchen die Bande mit der kleinsten Wellenzahl immer die intensivste ist. Die Verschiebung der S=O-Bande in den Sulfoxid-Derivaten zu kürzeren Wellenlängen und die ergebnislosen Versuche zur Herstellung von Dimethylsulfon-Derivaten sowie die Instabilität der M—O-Bindung schließen eine Bindung zwischen dem Zentralatom und dem Sauerstoff der Sulfoxide aus<sup>4)</sup>. Die Bindung erfolgt über den Schwefel als Elektronendonator.

#### B. REAKTION MIT EISENPENTACARBONYL

Im Gegensatz zu den Metallhexacarbonylen kann  $Fe(CO)_5$  in Anwesenheit eines Donators auf zwei verschiedene Arten reagieren:

<sup>4)</sup> W. STROHMEIER und J. F. GUTTENBERGER, Chem. Ber. 97, 1871 [1964].

<sup>5)</sup> R. B. KING, J. inorg. Chem. 2, 641 [1963].

<sup>6)</sup> F. A. COTTON und F. ZINGALES, J. inorg. Chem. 1, 145 [1962].

<sup>7)</sup> Zusammenfassung über photochemisch hergestellte Derivate von Metallcarbonylen, W. STROHMEIER, Angew. Chem. 76, 873 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 [1964].

<sup>8)</sup> F. A. COTTON und C. S. KRAIHANZEL, J. Amer. chem. Soc. 84, 4432 [1962].

1. unter Disproportionierung und Bildung ionogen gebauter Carbonylferrate (Basenreaktion)<sup>9)</sup>,

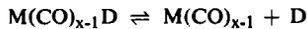
2. unter Substitution eines CO-Moleküles und Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{D}$ <sup>10)</sup>.

Bisherige Untersuchungen zeigten, daß Donatoren ohne oder mit einer schwachen Rückgabebindung nach 1. reagieren, während mit Donatoren wie  $\text{PR}_3$  und Isonitrilen sowie Vinyl- und Acetylenverbindungen Substitution nach 2. beobachtet wurde<sup>11-14)</sup>.

Photochemisch reagierten bei Raumtemperatur Dimethylsulfoxid (DMSO) und Tetramethylsulfoxid mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  unter Bildung der Substitutionsprodukte  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{D}$ , wie es für einen Liganden mit der Fähigkeit zur Rückgabebindung zu erwarten ist. In diesem Zusammenhang ist jedoch interessant, daß Dimethylsulfoxid *thermisch* bei 80° und gleichzeitiger UV-Bestrahlung mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  unter Disproportionierung und Bildung von Hexakis-DMSO-eisen(II)-tridecacarbonyl-tetraferat reagiert, wobei DMSO mit einer Fe—O—S-Bindung an das Eisen gebunden ist<sup>15)</sup>, während im photochemisch hergestellten  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{DMSO}$  eine Fe $\Rightarrow$ S-Bindung vorhanden ist. Daß je nach den Reaktionsbedingungen und Lösungsmitteln mit einem geeigneten Donator Basenreaktion oder Substitutionsreaktion eintreten kann, wurde auch bei  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  beobachtet<sup>11)</sup>.

### C. STABILITÄT DER DERIVATE

Da ein Gleichgewicht nach:



einer thermodynamischen Messung bis jetzt nicht zugänglich ist, um  $K_{\text{Diss}}$  zu berechnen, kann die Stabilität der M $\Rightarrow$ D-Bindung in den Derivaten  $\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{D}$  nur qualitativ erfaßt werden. Sie ist in Tab. 1 schematisch zusammengefaßt.

Tab. 1. Stabilität der Derivate  $\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{D}$

$\text{M}(\text{CO})_{x-1}$	Ligand D					
	Zunahme der Rückgabebindungstendenz $\rightarrow$					
	Abnahme der Donatorstärke					
	$\text{S}(\text{CH}_2)_4$	$\text{SO}(\text{CH}_3)_2$	$\text{SO}(\text{CH}_2)_4$	$\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{SO}(\text{OCH}_2)_2$	$\text{SO}_2$
$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$	+++	++++	++++	++++	++++	+++
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$	++++	++++	++++	++++	++++	+++
$\text{Cr}(\text{CO})_5$	++++	++++	++++	+++	++	+
$\text{W}(\text{CO})_5$	++++	+++	+++	+	+	+
$\text{Fe}(\text{CO})_4$	+	++	++	—	—	—
$\text{Mo}(\text{CO})_5$	+	+	+	—	—	—

+ + + + analysenreine Substanz, an der Luft haltbar.

- + + analysenreine Substanz, Zersetzung an der Luft, haltbar unter  $\text{N}_2$ .

+ + analysenreine Substanz, langsame Zersetzung unter  $\text{N}_2$ .

+ keine reine Substanz, Nachweis durch IR-Spektrum und Donatorenaustausch.

— die Bildung eines Monosubstitutionsproduktes konnte nicht nachgewiesen werden.

<sup>9)</sup> W. HIEBER, W. BECK und G. BRAUN, *Angew. Chem.* **72**, 795 [1960].

<sup>10)</sup> W. REPPE und W. J. SCHWEEKENDIEK, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 104 [1948].

<sup>11)</sup> W. HIEBER, W. BECK und G. ZEITLER, *Angew. Chem.* **73**, 364 [1961].

<sup>12)</sup> A. F. CLIFFORD und A. K. MUKHERJE, *J. inorg. Chem.* **2**, 151 [1963]; J. LEWIS, R. S. NYHOLM, S. S. SANDHU und M. H. B. STIDDARD, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 2825.

<sup>13)</sup> W. HIEBER und D. VON PIGENOT, *Chem. Ber.* **89**, 193 [1956].

<sup>14)</sup> E. WEISS, K. STARK, J. E. LANCASTER und A. D. MURDOCH, *Helv. chim. Acta* **46**, 288 [1963]; H. D. MURDOCH und E. WEISS, *ebenda* **46**, 1588 [1963].

<sup>15)</sup> W. HIEBER und A. LIPP, *Chem. Ber.* **92**, 2085 [1959].

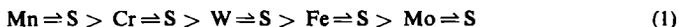
Die stabilsten Derivate bilden  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ , während die Stabilität der Derivate des  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  deutlich mit zunehmender Elektronenrückgabebindungstendenz am Schwefelatom abnimmt. Da allgemein bei gleichbleibender Stärke der  $\sigma$ -Bindung eine zunehmende Rückgabebindung der überlagerten  $d_\pi$ - $d_\pi$ -Bindung zu einer Verfestigung der  $\text{M}=\text{D}$ -Bindung führt, muß in den  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$ -Derivaten in der in Tab. 1 angegebenen Reihe die  $\sigma$ -Bindung zwischen Chrom und Schwefel stärker abnehmen als die  $d_\pi$ - $d_\pi$ -Bindung zunimmt. Dies bestätigt wieder den schon früher gemachten Befund, daß in einer Donator-Acceptorbindung mit „n“-Donatoren der Einfluß der  $\sigma$ -Bindung den der  $\pi$ -Bindung übertrifft.

Im Vergleich zu den Alkylsulfiden  $\text{R}_2\text{S}$  hat in den Sulfoxiden  $\text{R}_2\text{S}=\bar{\text{O}}$  der Schwefel nur ein freies Elektronenpaar. Die Elektronendichte am Schwefel ist in den Sulfoxiden somit geringer und die  $\pi$ -Acceptorstärke des Schwefels größer.

Falls nun R ebenfalls eine elektronenziehende Gruppe ist, wird die Ladungsdichte am Schwefel noch weiter verringert. Für  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ;  $(\text{OCH}_2)_2$  und  $\text{O}_2$  ist dies in der angegebenen Reihenfolge der Fall, wodurch die starke Zunahme der  $\pi$ -Acceptorstärke am Schwefel zwanglos erklärt werden kann.

Die gleichen Überlegungen gelten für die Derivate des  $\text{W}(\text{CO})_6$ , welches mit  $\text{S}(\text{CH}_2)_4$ ;  $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{SO}(\text{CH}_2)_4$  noch stabile Derivate bildet, während Fe in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und vor allem Mo in  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  nur noch eine geringe Tendenz zur Bindung des Schwefelatoms in den angegebenen Liganden hat.

Betrachtet man die Stabilität der  $\text{M}=\text{S}$ -Bindung in bezug auf einen bestimmten Donator D, z. B.  $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$ , für die verschiedenen Zentralatome, so hängt diese jetzt von der Variation der Acceptorstärke am Metall und seiner  $\pi$ -Donatorstärke für die  $d_\pi$ - $d_\pi$ -Bindung ab. Die Stabilität der  $\text{M}=\text{S}$ -Bindung nimmt (s. Tab. 1) ab in der Reihe (1)<sup>15a)</sup>:



Um zunächst den Einfluß der Rückgabebindung zu eliminieren, muß die Acceptorstärke der Zentralatome gegenüber „n“-Donatoren ohne Rückgabebindung, also z. B. Stickstoffbasen, betrachtet werden. Für die Stabilität der  $\text{M}-\text{N}$ -Bindung in solchen Metallcarbonylderivaten erhält man die folgende Abstufung (2)<sup>16)</sup>:



welche jedoch nicht scharf ausgeprägt ist und sich nur bei schwachen N-Donatoren bemerkbar macht.

Die wesentlich stärkere Abnahme der Stabilität der  $\text{M}=\text{S}$ -Bindung in der Reihe (1) kann somit nur erklärt werden, wenn die relative Abstufung der  $\pi$ -Donatorstärke der Zentralatome in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $\text{M}(\text{CO})_x$  in der Reihe (3):

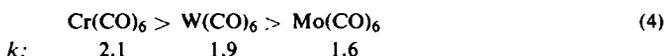


abnimmt, wobei die Stellung des Eisens noch unsicher ist, da über seine Acceptorstärke in der  $\sigma$ -Bindung  $\text{Fe}-\text{D}$  ohne Rückgabebindung noch nichts bekannt ist.

<sup>15a)</sup> Die „Acceptor- und Donatorstärke“ der Zentralatome hängt natürlich nicht nur vom Zentralatom ab, sondern auch von den d-Orbitalen, welche bei einer bestimmten Symmetrie für die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung zur Verfügung stehen. Die relative Abstufung der Reihe (1) gilt somit zunächst nur für Derivate von Metallcarbonylen, welche den Symmetriegruppen des  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$ ,  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  bzw.  $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}$  angehören.

<sup>16)</sup> Wird demnächst veröffentlicht.

Daß die  $\pi$ -Donatorstärke des Mn in  $C_5H_5Mn(CO)_2D$  größer als die des Cr in  $Cr(CO)_5D$  ist, kann durch die geringere Anzahl der CO-Gruppen, welche außer dem Liganden D Ladung übernehmen können, erklärt werden. Die innerhalb der Metallhexacarbonyle gefundene Abnahme der  $\pi$ -Donatorstärke des Zentralatoms ist im Einklang mit der unerwarteten Abnahme der Symmetriekraftkonstanten  $k$  in der  $M-C$ -Bindung<sup>17)</sup> in der Reihe



welche auf eine Lockerung der Bindungsfestigkeit in der angegebenen Reihenfolge durch geringeren Anteil an Rückgabebindung hindeutet.

Es muß jedoch betont werden, daß diese Stabilitätsbetrachtungen zunächst auf die Monosubstitutionsprodukte beschränkt sind, da z. B. bei Trisubstitutionsprodukten noch andere Faktoren eine Rolle spielen müssen. So konnte von  $Mo(CO)_6$  mit  $S(CH_2)_4$  keine stabile Verbindung  $Mo(CO)_5D$  erhalten werden, während die entsprechende Verbindung  $Mo(CO)_3D_3$  unter  $N_2$  stabil ist<sup>6)</sup>. Analoges gilt für  $Mo(CO)_5$ -THF und  $Mo(CO)_3(THF)_3$  (THF = Tetrahydrofuran)<sup>18)</sup>.

#### D. CO-FREQUENZ UND RÜCKGABEBINDUNG

In einer vorhergehenden Mitteilung<sup>19)</sup> konnte am Beispiel der Derivate von Cyclopentadienylmangantricarbonyl gezeigt werden, daß sich zunehmende Elektronenrückgabebindung der  $M \Rightarrow D$ -Bindung in einer Erhöhung der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{C=O}$  ausdrückt. Dabei wurde erstmalig für  $\tilde{\nu}_{C=O}$  in  $C_5H_5Mn(CO)_2SO_2$  eine größere Wellenzahl als im  $C_5H_5Mn(CO)_3$  gefunden, was für eine höhere Rückgabebindung in  $Mn \Rightarrow SO_2$  im Vergleich zu  $Mn \Rightarrow CO$  spricht<sup>19)</sup>. Um nun die zunehmende Elektronenrückgabebindung in  $M \Rightarrow D$  durch den Einfluß von  $R_2$  in  $D = R_2S = O$  auch spektroskopisch zu überprüfen, wurden die Frequenzen  $\tilde{\nu}_{C=O}$  der Derivate  $M(CO)_xD$  gemessen. Sie sind in Tab. 2 zusammengestellt, wobei jedoch nur die Frequenz mit der größten Wellenzahl angegeben ist. Die Zunahme der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{C=O}$  in den Spalten ist ein Maß für den zunehmenden Doppelbindungscharakter in der  $M \Rightarrow D$ -Bindung<sup>19)</sup> und ergibt innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Abstufung der  $\pi$ -Acceptorstärke des Schwefels in den Donatoren D wie die Tab. 1.

Tab. 2.  $\tilde{\nu}_{C=O}$  der S-haltigen Metallcarbonylderivate (in  $CS_2$ )

Nr.	Donator D	$C_5H_5Mn(CO)_2D$	$W(CO)_5D$	$\tilde{\nu}_{C=O}$ in $Cr(CO)_5D$	$Fe(CO)_4D$	$Mo(CO)_5D$
1	CO	2022	2120 <sup>8)</sup>	2100 <sup>8)</sup>	—	2120 <sup>8)</sup>
2	Pyrrrolidin	1930	2066	2067	—	2074
3	$S(CH_2)_4$	1938	2073	2067	2053	2077
4	$SO(CH_2)_4$	1955	2083	2080	2066	2080
5	$SO(CH_3)_2$	1955	2083	2082	2070	2086
6	$SO(C_6H_5)_2$	1961	2083	2081	—	—
7	$SO(OCH_2)_2$	1984	2096	2088	—	—
8	$SO_2$	2028 <sup>*)</sup>	2108 <sup>*)</sup>	2105 <sup>*)</sup>	—	—
	$\Delta\tilde{\nu}_I = \tilde{\nu}_7 - \tilde{\nu}_2$	54	30	21	—	—
	$\Delta\tilde{\nu}_{II} = \tilde{\nu}_8 - \tilde{\nu}_I$	+6	-12	+5	—	—

\*) In Benzol.

<sup>17)</sup> H. P. FRITZ und E. F. PAULUS, Z. Naturforsch. **18b**, 435 [1963].

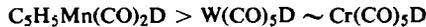
<sup>18)</sup> R. P. M. WERNER und T. H. COFFIELD, Chem. and Ind. **1960**, 936.

<sup>19)</sup> W. STROHMEIER, J. F. GUTTENBERGER und H. HELLMANN, Z. Naturforsch. **19b**, 334 [1964].

Über die Tendenz, die Ladung am Zentralatom an den Liganden D weiterzuleiten, geben die Wellenzahldifferenzen  $\Delta\tilde{\nu}_1$  Aufschluß, wenn man die CO-Frequenzen in Derivaten mit und ohne Elektronenrückgabebindung in der M—D-Bindung vergleicht.

Nimmt man einen Liganden mit bestimmter  $\pi$ -Acceptorstärke, z. B. Äthylenglykolsulfit, dann wird dieser von einem Zentralatom um so mehr Ladung übernehmen, je größer die Donatorstärke des Zentralatoms ist, was die „Belastung“ der M=CO-Bindung mit Doppelbindungsanteil verringert, und eine Erhöhung der  $\tilde{\nu}_{C=O}$ -Frequenz zur Folge hat. Da man jedoch wegen der verschiedenen Symmetrie der Metallcarbonylderivate nicht direkt die  $\tilde{\nu}_{C=O}$ -Frequenzen vergleichen kann, müssen für ein bestimmtes Metallcarbonyl die  $\tilde{\nu}_{C=O}$ -Frequenz eines Derivates mit und ohne Rückgabebindung in der M—D-Bindung verglichen werden, da dann der Einfluß der Symmetrie herausfällt.

Greift man z. B. die Pyrrolidin- und Äthylenglykolsulfitderivate heraus, so nimmt  $\Delta\tilde{\nu}_1$  vom  $C_5H_5Mn(CO)_2D$  über  $W(CO)_5D$  zum  $Cr(CO)_5D$  von  $\Delta\tilde{\nu}_1 = 54/cm$  auf  $21/cm$  ab. Dies läßt den Schluß zu, daß die  $\pi$ -Donatorstärke am Zentralatom in der Reihe



abnimmt, und gibt den Hinweis, daß die CO-Gruppen in  $M(CO)_5D$  wesentlich leichter Ladung vom Zentralatom übernehmen können als der aromatisierte Ring  $C_5H_5$  in  $C_5H_5Mn(CO)_2D$ . Eine ähnliche Feststellung wurde auch für den Aromaten in Aromatenmetalltricarbonylen gemacht<sup>17)</sup>.

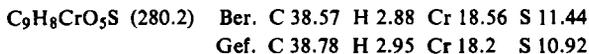
Bildet man die Differenz  $\Delta\tilde{\nu}_{II} = \tilde{\nu}_8 - \tilde{\nu}_1$ , so sieht man, daß die  $\tilde{\nu}_{C=O}$ -Frequenz in den Schwefeldioxid-Derivaten ungefähr bei der  $\tilde{\nu}_{C=O}$ -Frequenz der unsubstituierten Metallcarbonyle liegt, was für die starken  $\pi$ -Acceptoreigenschaften des Liganden  $SO_2$  spricht.

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

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die photochemische Herstellung der Substanzen erfolgte mit der schon beschriebenen Apparatur<sup>20)</sup>. Alle Versuche wurden unter  $N_2$  als Schutzgas durchgeführt.

1. *Chrom-pentacarbonyl-tetramethylensulfid*,  $Cr(CO)_5SC_4H_8$ : 221 mg (1 mMol)  $Cr(CO)_6$  und 114 mg (1.3 mMol) *Tetramethylensulfid* wurden in 25 ccm Petroläther 5 Stdn. bestrahlt, wobei zwischen Lampe und Küvette ein luftgekühltes Wärmefilter geschaltet war. Dabei schied sich ein gelborangefarbenes Produkt ab. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der feste Rückstand  $1/4$  Stde. am Hochvak. getrocknet und anschließend daraus bei  $40^\circ$  eine gelbe Substanz sublimiert. Nochmalige Sublimation, wobei die zuerst übergelenden Kristalle verworfen wurden, ergab das reine *Chrom-pentacarbonyl-tetramethylensulfid*. Ausb. 79 mg (28%, bez. auf eingewogenes  $Cr(CO)_6$ ).



Die gelbe Substanz schmilzt bei  $27^\circ$  und ist an der Luft beständig. Sie ist gut löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aceton, mäßig löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen und unlöslich in Wasser.

<sup>20)</sup> W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].

2. *Wolfram-pentacarbonyl-tetramethylensulfid*,  $W(CO)_5SC_4H_8$ : 386 mg (1.1 mMol)  $W(CO)_6$ , 134 mg (1.5 mMol) *Tetramethylensulfid* und 25 ccm Petroläther wurden, wie unter 1. beschrieben, bestrahlt, die Suspension analog aufgearbeitet, bei 40° i. Hochvak. zunächst nicht umgesetztes  $W(CO)_6$  absublimiert und die Substanz bei 60° aus dem Rückstand heraus-sublimiert. Resublimation ergab das reine Produkt. Ausb. 133 mg (30%, bez. auf eingewogenes  $W(CO)_6$ ).

$C_9H_8O_5SW$  (412.1) Ber. C 26.23 H 1.96 W 44.62 Gef. C 26.03 H 1.83 W 44.3

Die grünelbe Substanz schmilzt bei 36° und ist an der Luft beständig. Sie ist gut löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aceton, mäßig löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen und unlöslich in Wasser.

3. *Chrom-pentacarbonyl-äthylenglykolsulfid*,  $Cr(CO)_5SO(OCH_2)_2$ : 458 mg (2.1 mMol)  $Cr(CO)_6$  wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, anschließend die Reaktionslösung mit 0.9 g (8.3 mMol) *Äthylenglykolsulfid* versetzt, kurz erwärmt und am Rotationsverdampfer weitgehendst eingeengt. Nach Abkühlen auf -50° und Zugabe von 1–2 ccm Wasser kristallisierte bei -50° eine Substanz aus, welche nach Entfernen des Wassers bei Raumtemperatur i. Hochvak. bei 30° getrocknet und anschließend bei 60° Badtemperatur sublimiert wurde, wobei die ersten Sublimationsanteile verworfen wurden. Ausb. 147 mg (25%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_7H_4CrO_8S$  (300.2) Ber. C 28.01 H 1.34 Cr 17.33 S 10.68  
Gef. C 28.07 H 1.28 Cr 17.2 S 10.81

Die hellgelbe Substanz schmilzt bei 74°, zersetzt sich an der Luft bei Raumtemperatur nach einigen Stunden und ist unter  $N_2$  einige Tage haltbar. Sie ist gut löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aceton, weniger gut löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen und unlöslich in Wasser.

4. *Methylcyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-äthylenglykolsulfid*,  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2SO(OCH_2)_2$ : 1064 mg (5 mMol)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  und 721 mg (6.7 mMol) *Äthylenglykolsulfid* wurden in 25 ccm Benzol gelöst und bis zur Abspaltung von 0.5 Moläquiv. CO bestrahlt. Die trübe Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der violette schmierige Rückstand bei 80–90° Badtemperatur i. Hochvak. sublimiert. Zur weiteren Reinigung wurde ein zweites Mal sublimiert, wobei die zuerst übergehenden Kristalle verworfen wurden. Ausb. 135 mg (22%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_{10}H_{11}MnO_5S$  (298.2) Ber. C 40.27 H 3.72 Mn 18.42 S 10.75  
Gef. C 40.46 H 3.35 Mn 18.6 S 10.54

Die hellgelbe Substanz schmilzt bei 64° und ist an der Luft beständig. Sie ist gut löslich in aromat. und aliphat. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aceton, unlöslich in Wasser.

5. *Eisen-tetracarbonyl-dimethylsulfoxid*,  $Fe(CO)_4SO(CH_3)_2$ : 1921 mg (9.8 mMol)  $Fe(CO)_5$  und 1.5 g (19.2 mMol) *Dimethylsulfoxid* wurden in 25 ccm Methanol gelöst, bis zur Abspaltung von etwa 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die orangefarbene Lösung mit 10 ccm Heptan versetzt, durch ein Faltenfilter filtriert und das klare Filtrat am Rotationsverdampfer auf ungefähr 2 ccm eingeengt. Durch Tiefkühlen (-60°), Zugabe von 2–3 Tropfen Wasser und Kratzen mit einem Glasstab konnte ein gelbes Produkt zur Kristallisation gebracht werden. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz bei 50° i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 476 mg (20%, bez. auf  $Fe(CO)_5$ ).

$C_6H_6FeO_5S$  (246.0) Ber. C 29.29 H 2.46 Fe 22.70 Gef. C 29.32 H 2.37 Fe 23.1

Die gelbe Substanz schmilzt bei 60–62° (Kofler-Bank) und zersetzt sich langsam unter  $N_2$ . Sie ist gut löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, wenig löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen.

6. *Methylcyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-schwefeldioxid*,  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2SO_2$ : 1.0 g (4.57 mMol)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ , gelöst in 25 ccm Benzol, wurde unter Durchleiten von  $SO_2$  bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die trübe Reaktionslösung filtriert, vom Filtrat am Rotationsverdampfer das Benzol abgezogen, der Rückstand i. Hochvak. bei 40° getrocknet und daraus fraktioniert sublimiert, wobei die ersten Anteile verworfen wurden. Sofortige Resublimation des noch feuchten Produktes ergab die reine Substanz. Ausb. 117 mg (9.9%, bez. auf  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ ).

$C_8H_7MnO_4S$  (254.1) Ber. C 37.81 H 2.78 Mn 21.62 S 12.62  
Gef. C 37.56 H 2.71 Mn 21.5 S 12.47

Die braune Substanz schmilzt bei 73° und ist unter  $N_2$  einige Wochen haltbar. Sie löst sich gut in Aceton, Alkoholen, Dioxan und Benzol und mäßig in Äther, Heptan und Wasser.

7. *Methylcyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-dimethylsulfoxid*,  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2SO(CH_3)_2$ : 1.0 g (4.57 mMol)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  und 1.0 g (12.8 mMol) *Dimethylsulfoxid* wurden in 25 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, das Benzol dann am Rotationsverdampfer abgezogen und der rotbraune Rückstand am Hochvak. 2 Stdn. auf 80° erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich aus der zähen Masse Kristalle ab, welche auf dem Tonteller abgepreßt und dann i. Hochvak. bei 80° sublimiert wurden. Nach 2maliger Resublimation war die Substanz analysenrein. Ausb. 363 mg (30%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_{10}H_{13}MnO_3S$  (268.2) Ber. C 44.78 H 4.89 Mn 20.48 S 11.96  
Gef. C 44.69 H 4.75 Mn 20.1 S 11.84

Die dunkelgelbe Substanz schmilzt bei 66° und kann ohne Zersetzung bei 70° i. Hochvak. sublimiert werden. Sie ist an der Luft beständig, gut löslich in Alkoholen, Aceton, Dioxan und Benzol und mäßig löslich in Heptan und Wasser.

8. *Chrom-pentacarbonyl-dimethylsulfoxid*,  $Cr(CO)_5SO(CH_3)_2$ : 223 mg (1.02 mMol)  $Cr(CO)_6$  und 156 mg (2 mMol) *Dimethylsulfoxid* wurden in 25 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 1.2 Moläquiv. CO bestrahlt, das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand 4 mal mit je 10 ccm Heptan von 60° ausgezogen. Aus den vereinigten Extrakten fiel die Verbindung beim Abkühlen auf -20° in langen kristallinen Nadeln aus, welche abgenutscht und i. Hochvak. bei 30° getrocknet wurden. Ausb. 153 mg (56%, bez. auf  $Cr(CO)_6$ ).

$C_7H_6CrO_6S$  (270.2) Ber. C 31.14 H 2.24 Cr 19.20 Gef. C 31.43 H 2.03 Cr 19.4

Die hellgelbe Substanz schmilzt bei 102° und ist an der Luft einige Tage beständig. Sie ist leicht löslich in Alkoholen, Aceton, Dioxan und Benzol und mäßig löslich in Cyclohexan, Heptan, Äther und Wasser.

9. *Wolfram-pentacarbonyl-dimethylsulfoxid*,  $W(CO)_5SO(CH_3)_2$ : 380 mg (1.08 mMol)  $W(CO)_6$  wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt. Nach Zugabe von 160 mg (2.1 mMol) *Dimethylsulfoxid* wurde am Rotationsverdampfer bei 40° das Lösungsmittel entfernt, durch Zutropfen von 1 ccm Wasser die Substanz zur Kristallisation gebracht, das Wasser dekantiert und die Kristalle am Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung wurde mit 10 ccm Benzol aufgenommen und nach Zugabe von 5 ccm Heptan am Rotationsverdampfer bei 40° eingeeengt. Die Substanz schied sich dabei in feinen gelbgrünen Nadeln ab, die kurz am Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 200 mg (50%, bez. auf  $W(CO)_6$ ).

$C_7H_6O_6SW$  (402.1) Ber. C 20.91 H 1.50 W 45.73 Gef. C 21.06 H 1.49 W 45.9

Die gelbgrüne Substanz schmilzt bei 96° und ist unter  $N_2$  beständig. Ihre Löslichkeit ist analog der Chromverbindung.

10. *Chrom-pentacarbonyl-tetramethylensulfoxid*,  $Cr(CO)_5SO(CH_2)_4$ : 666 mg (3 mMol)  $Cr(CO)_6$  wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt. Nach Zugabe von 416 mg (4 mMol) *Tetramethylensulfoxid* wurde, wie bereits bei der Darstellung von  $Cr(CO)_5SO(CH_3)_2$  beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 120 mg (13.5%, bez. auf  $Cr(CO)_6$ ).

$C_9H_8CrO_6S$  (296.2) Ber. C 36.59 H 2.72 Cr 17.56 S 10.82  
Gef. C 36.58 H 2.94 Cr 17.4 S 10.89

Die hellgelbe Substanz schmilzt bei 76° (Kofler-Bank) und entspricht in ihrer Löslichkeit dem  $Cr(CO)_5SO(CH_3)_2$ . Sie ist an der Luft einige Zeit beständig.

11. *Wolfram-pentacarbonyl-tetramethylensulfoxid*,  $W(CO)_5SO(CH_2)_4$ : 703 mg (2 mMol)  $W(CO)_6$  wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die gelborangefarbene Lösung mit 260 mg (2.5 mMol) *Tetramethylensulfoxid* versetzt und dann am Rotationsverdampfer bei 40° zur Trockne gebracht. Der braune Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert, das Filtrat mit 10 ccm Heptan versetzt und am Rotationsverdampfer bei 30–40° eingengt. Dabei schied sich eine gelbe, feinkristalline Substanz ab. Ausb. 43 mg (5%, bez. auf  $W(CO)_6$ ).

$C_9H_8O_6SW$  (428.1) Ber. C 25.25 H 1.88 W 42.95 Gef. C 25.48 H 1.63 W 42.7

Die gelbe Substanz schmilzt bei 58°, ist gut löslich in aromatisierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aceton, aber nur wenig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Sie ist unter  $N_2$  beständig.

12. *Eisen-tetracarbonyl-tetramethylensulfoxid*,  $Fe(CO)_4SO(CH_2)_4$ : 1760 mg (9 mMol)  $Fe(CO)_5$  und 1790 mg (23.6 mMol) *Tetramethylensulfoxid* wurden in 25 ccm Methanol bis zur Abspaltung von 0.63 Moläquiv. CO bestrahlt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer nach Zugabe von 5 ccm Heptan eingengt und die Substanz durch Tiefkühlen (–60°) und Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Die Sublimation am Hochvak. bei 50° Badtemperatur lieferte eine gelbe Substanz. Ausb. 418 mg (27%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_8H_8FeO_5S$  (272.1) Ber. C 35.32 H 2.96 Fe 20.53 Gef. C 35.54 H 2.87 Fe 20.1

Die gelbe Substanz schmilzt bei 82–84° (Kofler-Bank) und zeigt in ihrer Löslichkeit das gleiche Verhalten wie das  $Fe(CO)_4SO(CH_3)_2$ . Sie zersetzt sich langsam unter  $N_2$ .

13. *Chrom-pentacarbonyl-diphenylsulfoxid*,  $Cr(CO)_5SO(C_6H_5)_2$ : 221 mg (1 mMol)  $Cr(CO)_6$ , gelöst in 25 ccm Tetrahydrofuran, wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, zur bestrahlten Lösung 203 mg (1 mMol) *Diphenylsulfoxid* gegeben, das Tetrahydrofuran am Rotationsverdampfer bei 40° abgezogen, der Rückstand durch Digerieren mit heißem Wasser von nicht umgesetztem Diphenylsulfoxid befreit und die Substanz dann kurz am Hochvak. getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Äther. Ausb. 65 mg (14.8%, bez. auf  $Cr(CO)_6$ ).

$C_{17}H_{10}CrO_6S$  (394.3) Ber. C 51.78 H 2.55 Cr 13.18 S 8.13  
Gef. C 52.02 H 2.51 Cr 12.9 S 8.45

Die gelbe Substanz schmilzt bei 90° (Kofler-Bank) und löst sich mäßig in aliphatischen und gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie in Alkoholen und Aceton. Sie ist unter  $N_2$  beständig.

14. *Methylcyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-diphenylsulfoxid*,  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2SO(C_6H_5)_2$ : 1.01 g (4.58 mMol)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  und 1.251 g (5.69 mMol) *Diphenylsulfoxid* wurden in 25 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, das Benzol dann am Rotationsverdampfer bei 40° abgezogen, der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen und anschließend 30 Min. i. Hochvak. getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Benzol. Ausb. 320 mg (18%, bez. auf die Einwaage).

$C_{20}H_{17}MnO_3S$  (392.4) Ber. C 61.22 H 4.37 Mn 14.00 S 8.17  
Gef. C 61.29 H 4.04 Mn 14.2 S 7.99

Die orangefarbene Substanz schmilzt bei 121° (Kofler-Bank) und löst sich kaum in Wasser, mäßig in Äther, Heptan und Cyclohexan und gut in Benzol, Xylol, Dioxan und Aceton. Sie ist an der Luft beständig.

15. *Methylcyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-tetramethylensulfid*,  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2S(CH_2)_4$ : 991 mg (4.3 mMol)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  und 950 mg (10.9 mMol) *Tetramethylensulfid* wurden in 25 ccm Methanol bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die rote, trübe Lösung am Rotationsverdampfer soweit als möglich eingeeengt, der zähflüssige Rückstand mit Petroläther (Sdp. 40–60°) aufgenommen, die Lösung filtriert und das klare Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Um nicht umgesetztes Ausgangsprodukt zu entfernen, wurde das Öl am Hochvak. bei 40° belassen. Das auf diese Weise erhaltene rotbraune Öl war fast analysenreines  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2S(CH_2)_4$ . Ausb. 500 mg (42%, bez. auf  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ ).

$C_{12}H_{15}MnO_2S$  (278.3) Ber. C 51.79 H 5.43 Mn 19.74 S 11.53  
Gef. C 52.18 H 5.47 Mn 20.0 S 10.43

Die Substanz siedet bei 50–60° i. Hochvak. unter Zersetzung. Sie ist an der Luft längere Zeit stabil und unter  $N_2$  beständig. Sie ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln, jedoch unlöslich in Wasser.

16. *Methylcyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-tetramethylensulfoxid*,  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2SO(CH_2)_4$ : 625 mg (6 mMol) *Tetramethylensulfoxid* und 546 mg (2.5 mMol)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  wurden in 25 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, das Lösungsmittel dann am Rotationsverdampfer abgezogen, der ölige Rückstand mit einigen Tropfen Wasser versetzt und durch Reiben mit dem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ccm Wasser wurde er 1 Stde. i. Hochvak. getrocknet und anschließend 3 mal i. Hochvak. sublimiert, wobei die ersten Anteile verworfen wurden. Ausb. 78 mg (10.6%, bez. auf die Einwaage an  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ ).

$C_{12}H_{15}MnO_3S$  (294.3) Ber. C 48.98 H 5.14 Mn 18.67 S 10.90  
Gef. C 49.30 H 4.94 Mn 18.1 S 10.96

Die hellgelbe Substanz schmilzt bei 65° (Kofler-Bank) und löst sich mäßig in Heptan und gut in Benzol, Äther, Tetrahydrofuran und Chloroform. Sie ist an der Luft beständig.

*Substanzen, welche photochemisch in Lösung gebildet wurden, aber nicht isoliert werden konnten (in Tab. I mit + gekennzeichnet)*

Einige Derivate sind so instabil, daß sie nach Abziehen des Lösungsmittels nicht in reiner Form erhalten werden konnten. Sie wurden indirekt durch ihr IR-Spektrum und den Donatorenaustausch mit Pyridin nachgewiesen, wobei durch einen jeweiligen Blindversuch sichergestellt wurde, daß ohne die Anwesenheit des betreffenden Donators kein Pyridin-Derivat erhalten wurde.

Donatorenaustausch: Das feste Rohprodukt wurde in Benzol gelöst, die Lösung mit einem 3fachen Überschuß an Pyridin versetzt, das Benzol abgezogen, der Rückstand i. Hochvak. sublimiert und als Pyridin-Derivat analytisch charakterisiert.

Die folgenden Reaktionen wurden durchgeführt:

17.  $Mo(CO)_6$  mit  $S(CH_2)_4$ : 297 mg (1.1 mMol)  $Mo(CO)_6$  und 120 mg (1.35 mMol) *Tetramethylensulfid* wurden in Petroläther (Sdp. 40–60°) 3 Stdn. lang bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer und nicht umgesetztes  $Mo(CO)_6$  i. Hochvak. entfernt. Aus dem schmierigen Rückstand konnte kein analysenreines Produkt isoliert werden. Es zeigte jedoch die erwartete Absorption im CO-Bereich. Seine Umsetzung mit Pyridin lieferte  $Mo(CO)_5Py$ .

18.  $Fe(CO)_5$  mit  $S(CH_2)_4$ : 454 mg (2.3 mMol)  $Fe(CO)_5$  und 188 mg (2.1 mMol) *Tetramethylensulfid* wurden in 25 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 0.75 Moläquiv. CO bestrahlt. Die orangefarbene, trübe Lösung wurde filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und der flüssige, rotbraune Rückstand i. Hochvak. bei 40° weitgehend von den Ausgangsprodukten befreit. Ein analysenreines Produkt konnte nicht isoliert werden. Das IR-Spektrum zeigte 3 Absorptionsbanden. Nach Umsetzung mit Triphenylphosphin konnte  $Fe(CO)_4P(C_6H_5)_3$  isoliert werden.

19.  $Mo(CO)_6$  mit  $SO(CH_3)_2$ : 365 mg (1.38 mMol)  $Mo(CO)_6$  und 90 mg (1.15 mMol) *Dimethylsulfoxid* wurden in 25 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 0.8 Moläquiv. CO bestrahlt. Die grüngelbe, trübe Lösung wurde filtriert, das Filtrat mit 5 ccm Heptan versetzt und dann am Rotationsverdampfer bei 40° eingengt. Dabei fiel eine gelbe Substanz aus, die sich an der Luft und auch i. Hochvak. rasch zersetzte. Sie konnte daher nicht analysiert werden. Donatorenaustausch mit Pyridin (Py) ergab  $Mo(CO)_5Py$ .

20.  $Mo(CO)_6$  mit  $SO(CH_2)_4$ : Die Umsetzung erfolgte analog zu Nr. 19. Durch Donatorenaustausch wurde  $Mo(CO)_5Py$  erhalten.

21.  $W(CO)_6$  mit  $SO(C_6H_5)_2$ : 352 mg (1 mMol)  $W(CO)_6$  und 200 mg (1 mMol) *Diphenylsulfoxid* wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Dabei färbte sich die Substanz bereits braun. Mit heißem Petroläther (Sdp. 40–60°) ließ sich aus dem Rückstand eine gelbe Lösung gewinnen, die beim Abkühlen auf –60° ein gelbes Produkt lieferte, das sich beim Abfiltrieren zersetzte. Ein in  $CS_2$  aufgenommenes IR-Spektrum zeigte die gleichen Absorptionsbanden wie die stabilere Chromverbindung. Durch Donatorenaustausch mit Pyridin ließ sich  $W(CO)_5Py$  isolieren.

22.  $W(CO)_6$  mit  $SO(OCH_2)_2$ : 599 mg (1.7 mMol)  $W(CO)_6$  wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die Lösung mit 650 mg (6 mMol) *Äthylenglykolsulfid* versetzt, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bis auf etwa 2 ccm entfernt und das Produkt durch Zutropfen von wenig Wasser zur Kristallisation gebracht. Da beim Versuch, die Substanz zu trocknen, rasche Zersetzung eintrat, wurde die feuchte Substanz mit einer Lösung von Pyridin in Benzol versetzt und das  $W(CO)_5Py$  anschließend isoliert.

23.  $Cr(CO)_6$  mit  $SO_2$  und

24.  $W(CO)_6$  mit  $SO_2$ : Es wurden jeweils 1 mMol des betreffenden *Carbonyls* in 20 ccm Benzol gelöst und unter Durchleiten von  $SO_2$  bestrahlt. Die Reaktionslösung nahm dabei eine orangefarbene Farbe an. Da sich die Lösungen bereits beim Einengen am Rotationsverdampfer zersetzten, wurde der Donatorenaustausch mit Pyridin in der bestrahlten Lösung durchgeführt. Es wurden jeweils 30 mg  $Cr(CO)_5Py$  bzw.  $W(CO)_5Py$  isoliert, während bei dem entsprechenden Blindversuch ohne Durchleiten von  $SO_2$  nur ~2 mg  $Cr(CO)_5Py$  bzw.  $W(CO)_5Py$  isoliert werden konnten<sup>21)</sup>.

*Versuche, bei welchen keine Monosubstitutionsprodukte nachgewiesen werden konnten:* Bei den in Tab. I mit — gekennzeichneten Liganden konnte trotz Variation der photochemischen Reaktionsbedingungen die Bildung von Monosubstitutionsprodukten nicht nachgewiesen werden, obwohl z. B. beim  $Fe(CO)_5$  CO-Abspaltung eintrat und bei Anwesenheit von  $SO_2$  ein feinkristallines, wasserlösliches Produkt erhalten wurde, dessen wahrscheinlich ionogene Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

<sup>21)</sup> W. STROHMEIER, KL. GERLACH und D. VON HOBE, Chem. Ber. 94, 164 [1961].

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Spektralphotometer der Fa. Leitz mit NaCl-Optik unter 3facher Spreizung der Abszisse aufgenommen. Als Eichspektrum diente Polystyrol. Die angegebenen Wellenzahlen sind bei den analysenreinen Substanzen auf  $\pm 3/\text{cm}$  genau. Als Lösungsmittel diente Schwefelkohlenstoff. Komplexe, welche auf Grund ihrer geringen Stabilität nicht als feste Substanz isoliert werden konnten, wurden folgendermaßen gemessen:

Eine jeweils 1 mMol Carbonyl und 1 mMol Donator enthaltende benzolische Lösung wurde unter Durchleiten von  $\text{N}_2$  bestrahlt und das Spektrum in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen, bis die Banden der eingesetzten Metallcarbonylverbindung nur noch eine geringe Intensität hatten. [41/65]