

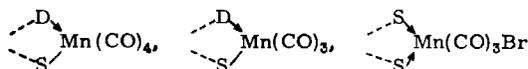
Walter Hieber und Manfred Gscheidmeier

## Derivate des Mangancarbonyls mit schwefelorganischen Liganden<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 9. Februar 1966)

Im Anschluß an Untersuchungen über Substitutionsreaktionen von Manganpentacarbonylhalogeniden konnte eine Reihe von Mangantetra- und Mangantricarbonylkomplexen mit schwefelorganischen Liganden dargestellt werden. Dabei kann der Schwefel im Chelatkomplex mit dem Metallatom kovalente oder als Elektronendonator auch koordinative Bindung eingehen:



(Donator D = S, N, O).

Die kristallinen, meist gelben bis orangefarbenen Substanzen sind recht luftbeständig und häufig in polaren Mitteln löslich. Ihre Struktur- und Bindungsverhältnisse werden anhand der IR-Spektren diskutiert.

Seit langem bekannt ist der günstige Einfluß, den Schwefel oder schwefelhaltige Verbindungen bei der Bildung von Metallcarbonylen ausüben. Als Übergangstypen wurden dabei Metallcarbonylsulfide mit  $\mu$ -Sulfobrücken aufgefunden<sup>2)</sup>. Darüber hinaus wurden speziell in der *Eisengruppe* schon früher<sup>3)</sup>, wie auch neuerdings<sup>4)</sup> zahlreiche *Carbonylkomplexe mit schwefelorganischen Liganden* dargestellt. Zwischen Schwefel- und Metallatom tritt hierbei eine echte Kovalenz ( $\sigma$ -Bindung) von erheblicher Festigkeit auf, andererseits kann der Schwefel durch ein freies Elektronenpaar auch koordinativ an ein Metallatom mit Elektronenlücke gebunden sein. Von *Metallen der 7. Nebengruppe* sind bisher nur wenige derartige Carbonylkomplexe bekannt<sup>5-7)</sup>. Aus *Manganpentacarbonylhalogeniden*, die an sich leicht Substitutionsreaktionen eingehen, erhält man nach früheren Untersuchungen<sup>5)</sup> mit Thiophenol unter CO-Abspaltung einen diamagnetischen, zweikernigen Komplex mit  $\mu$ -Phenylmercaptobrücken  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SC}_6\text{H}_5]_2$ . Ausgehend davon wurde nun das *Verhalten weiterer aliphatischer und aromatischer Schwefelverbindungen gegenüber Manganpentacarbonylbromid* geprüft, wobei sich eine Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten ergab.

<sup>1)</sup> 152. Mittel. über Metallcarbonyle. — 151. Mittel.: *Th. Kruck, M. Höfler und M. Noack*, Chem. Ber. 99, 1153 (1966).

<sup>2)</sup> *W. Hieber und J. Gruber*, Z. anorg. allg. Chem. 296, 91 (1958) und die dort zit. Literatur.

<sup>3)</sup> *W. Hieber und P. Spacu*, Z. anorg. allg. Chem. 233, 353 (1937).

<sup>4)</sup> *R. B. King*, J. Amer. chem. Soc. 85, 1587 (1963) und die dort zit. Literatur.

<sup>5)</sup> *W. Hieber und W. Schropp jr.*, Z. Naturforsch. 14b, 460 (1959).

<sup>6)</sup> *F. A. Cotton und J. A. McCleverty*, Inorg. Chem. 3, 1399 (1964).

<sup>7)</sup> *J. A. Cohen und F. Basolo*, Inorg. Chem. 3, 1641 (1964).

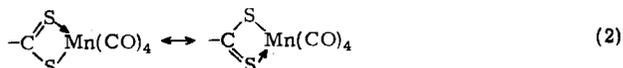
## I. Monothio- und Dithiocarbonsäure- sowie Thioamid-Derivate

### 1. Bildung halogenfreier Mangantetracarbonyl-Verbindungen

Wie schon früher gezeigt wurde<sup>8)</sup>, reagiert die Dithiocarboxylgruppe als einfach negativer, zweizähliger Ligand; besonders charakteristisch sind die Ni(II)- und Ni(IV)-Verbindungen der *Dithiobenzoessäure*. Diese reagiert mit Mangantetracarbonylbromid unter Abspaltung von je 1 Mol HBr und CO/Mn zu einem leuchtend roten *Tetracarbonylkomplex*<sup>7)</sup>, gemäß:



Die Verbindung, in der formal sowohl eine koordinative wie eine  $\sigma$ -Bindung von Schwefel zum Mangan vorliegt, sublimiert i. Hochvak. bei 70°; ihre Beständigkeit wie die tiefe Farbe lassen sich auf Resonanzstabilisierung zurückführen:



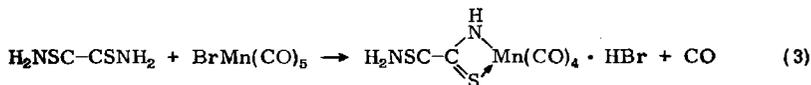
In gleicher Weise reagiert Mangantetracarbonylbromid mit der *Monothiobenzoessäure* unter Bildung der Tetracarbonyl-Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSMn}(\text{CO})_4$ . Das IR-Spektrum der goldgelben, luftbeständigen Substanz zeigt gegenüber der Monothiobenzoessäure ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1690/cm) die erwartete Verschiebung der C=O-Schwingungsbande nach längeren Wellen ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1660/cm).

Auch der analog entstehende stabile, orangefarbene Komplex mit *Monothioessigsäure*,  $\text{CH}_3\text{COSMn}(\text{CO})_4$ , weist die C=O-Valenzschwingung bei kleineren Wellenzahlen auf ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1683 gegenüber 1712/cm bei der freien Säure).

Bei der Reaktion von Mangantetracarbonylbromid mit *Thiobenzamid* erhält man eine stabile, hellorange Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{Mn}(\text{CO})_4$ , die sich in vielen polaren

Mitteln löst und bei 128° unter Zersetzung schmilzt. Im IR-Spektrum dieses Komplexes tritt die NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung des Thiobenzamids (1600/cm) nicht auf; ferner wird nur *eine* NH-Valenzschwingung festgestellt, so daß eine  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Stickstoff- und Manganatom anzunehmen ist. Jedoch ist eine Zuordnung der „NH-C=S-Banden“ wegen des Konjugationseffektes innerhalb des von der sek. Thioamidgruppe gebildeten Chelatringes erschwert<sup>9)</sup>.

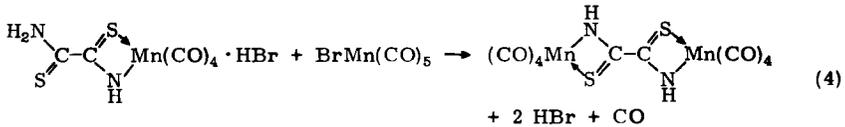
Zwei weitere Tetracarbonylkomplexe entstehen bei der Umsetzung von Mangantetracarbonylbromid mit *Dithiooxamid*. In *Benzol* reagiert nur *eine* Thioamidgruppe unter Chelatbildung; es ist anzunehmen, daß das dabei abgespaltene HBr das entsprechende *Ammoniumsalz* bildet:



Die luftbeständige, in Benzol und Äther unlösliche Verbindung fällt sofort in Form rotbrauner, glitzernder Blättchen aus. In *Methanol* löst sie sich und reagiert mit einer weiteren äquimolaren Menge Mangancarbonylbromid unter Abspaltung von 2 Mol HBr und 1 Mol CO; es entsteht der *Bis-mangantetracarbonyl-Komplex*:

<sup>8)</sup> W. Hieber und R. Brück, Z. anorg. allg. Chem. 269, 13 (1952).

<sup>9)</sup> C. N. R. Rao, Chemical Applications of IR-Spectroscopy, S. 300, Academic Press, New York und London, 1963.

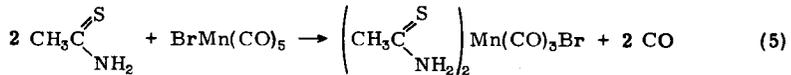


Man erhält diese zweikernige Verbindung *direkt* aus Dithiooxamid, wenn man die Reaktion mit Mangancarbonylbromid in *methanolischer Lösung* durchführt. Sie kristallisiert dabei in braunen, körnigen Aggregaten, die sehr luftbeständig sind und sich erst oberhalb 250° zersetzen.

## 2. Entstehung von Bromotricarbonylmangan-Komplexen

Zum Unterschied von den bisher erwähnten Reaktionen handelt es sich in den folgenden Fällen um die Entstehung von *Bromo-mangantricarbonyl-Derivaten unter reiner CO-Substitution* durch den Thioamid-Liganden.

*Thioacetamid* reagiert mit Manganpentacarbonylbromid als einzähliger Ligand unter Substitution von 2 Mol CO/Mn, entspr. Gl. (5). Aus Benzol erhält man die



Verbindung gleichzeitig benzolfrei in Form gelber Nadelchen und benzolhaltig in körnigen Aggregaten. Mit *Thioharnstoff* entsteht ebenfalls ein zweifach substituiertes, orangefarbenes Bromomangantricarbonyl,  $(\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}_2)_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$ . Auch bei diesen Verbindungstypen ist eine Bindung zwischen Schwefel- und Metallatom anzunehmen; die  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ -Bande der Thioharnstoff-Verbindung liegt wieder bei kleineren Wellenzahlen (1390/cm) im Vergleich zum freien Thioharnstoff (1408/cm). Im IR-Spektrum treten ferner zwei NH-Valenzschwingungen sowie eine  $\text{NH}_2$ -Deformations-

schwingung (1625/cm) auf, so daß die tautomere Form  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array} \text{Mn}$  ausgeschlossen werden kann.

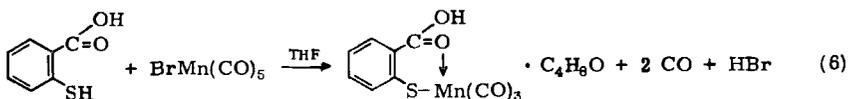
## II. Derivate mit Thiophenolen

Thiophenole und Mercaptane reagieren infolge ihres stärker sauren Charakters leichter mit Mangancarbonylhalogeniden als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen. *o-Amino-thiophenol*, dessen Nickelkomplexe bereits früher untersucht wurden<sup>8)</sup>, liefert bei der Umsetzung mit Manganpentacarbonylbromid sehr leicht unter Abspaltung von je 1 Mol CO und HBr wie bei den bereits beschriebenen Reaktionen den gelben

*Tetracarbonyl-Chelatkomplex*  $o\text{-C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{Mn}(\text{CO})_4$ . Hierbei kommt die  $\sigma$ -Bindung

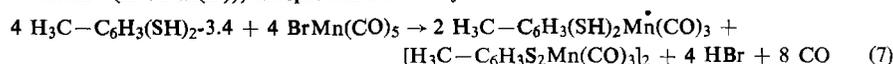
zwischen dem Schwefel- und dem Manganatom zustande und die am Mangan durch CO-Abspaltung entstandene Elektronenlücke wird durch das Elektronenpaar des Stickstoffs aufgefüllt. Dies zeigt sich im IR-Spektrum durch die Anwesenheit der  $\text{NH}_2$ -Deformations-Schwingungsbande bei 1600/cm, während eine SH-Valenz-Schwingungsbande, die im freien *o-Amino-thiophenol* bei 2530/cm liegt, im Komplex nicht auftritt.

Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion von Manganpentacarbonylbromid mit *Thiosalicylsäure*. Infolge HBr-Abspaltung kommt eine kovalente Schwefel-Mangan-Bindung zustande, weiterhin werden 2 Mol CO/Mn frei:

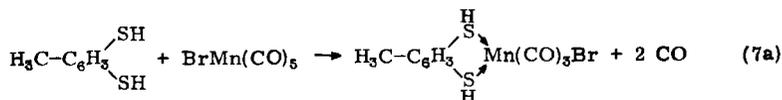


Die dunkelorange-farbene, bis 180° stabile Verbindung kristallisiert mit 1 Mol THF. In dem *Tricarbonylkomplex* kann eine koordinative Bindung des Sauerstoffs der Carboxylgruppe zum Mangan angenommen werden. Dies wird durch die langwellige Verschiebung der  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bande im IR-Spektrum gestützt (1625 gegenüber 1675/cm im freien Liganden).

Zwei *Mangantricarbonylkomplexe* erhält man bei der Umsetzung von Mangancarbonylbromid mit 3,4-Dimercapto-toluol: eine luftempfindliche, paramagnetische, monomere, gelbe Verbindung (mit Mn(0)) und eine stabile, diamagnetische, braune Substanz zweikerniger Struktur mit Mangan-Mangan-Bindung und zwei „ $\mu$ -Sulfo- $\mu$ -brücken“ (mit Mn(II)), entspr. der *Summenformel*:

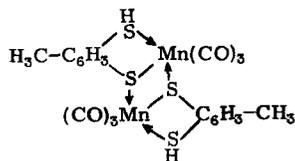


Der *Reaktionsverlauf* ist wohl folgendermaßen zu deuten: Als erster Schritt ist reine Substitution von 2 Mol CO/Mn durch die beiden Schwefelatome anzunehmen:

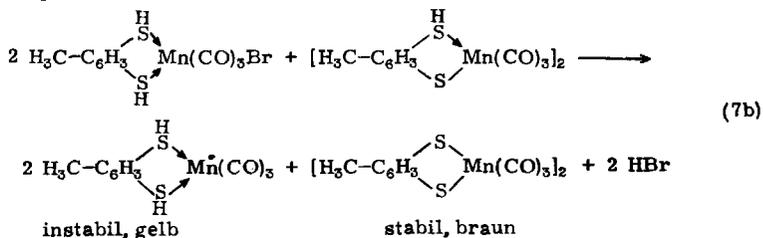


Anschließend erst wird intramolekular HBr abgespalten, so daß eine koordinative Schwefel-Mangan-Bindung in eine  $\sigma$ -Bindung übergeht:  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{S})_2\text{Mn}(\text{CO})_3$ .

Dieses Mangan(I)-tricarbonyl ist jedoch nicht faßbar; vermutlich lagern sich zwei Moleküle derart aneinander, daß zwei „ $\mu$ -Sulfo- $\mu$ -brücken“ gebildet werden:



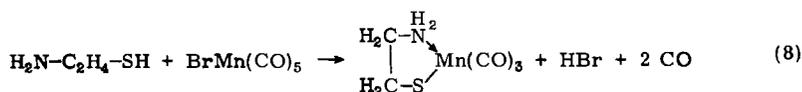
Unter weiterer HBr-Abspaltung zwischen dieser zweikernigen Mn(I)-Verbindung und dem zweifach substituierten Mangantetricarbonylbromid (nach 7a) entstehen die schon genannten Endprodukte:



In Übereinstimmung mit dieser Formulierung findet sich im IR-Spektrum der paramagnetischen Verbindung eine  $\nu_{\text{SH}}$ -Bande bei 2300/cm, während diese Absorption im dimeren Komplex nicht beobachtet wird. Letzten Endes handelt es sich somit um eine *Disproportionierung der Mn(I)-Verbindungen* unter Bildung von Mn(0)- und Mn(II)-Komplexen. Für diesen Reaktionsverlauf spricht auch die *direkte und quantitative Entstehung des Zweikernkomplexes* aus der einkernigen Verbindung bei *vorsichtiger Oxydation* mit in THF gelöstem *Brom*. Im Zweikernkomplex ist kovalente Mangan-Mangan-Bindung und damit abgeschlossene Elektronenkonfiguration der Manganatome anzunehmen; die Struktur wird im Abschnitt IV diskutiert.

### III. Derivate mit Mercaptanen

Bei der Reaktion von Mangancarbonylbromid mit *Cysteamin* (2-Amino-äthanthiol) entsteht eine einfache, diamagnetische *Tricarbonyl-Chelatverbindung* in Form hellorangefarbener Blättchen, gemäß:



Dabei wird der Ring durch eine koordinative Bindung vom Stickstoff- zum Manganatom geschlossen; im IR-Spektrum macht sich dies durch die langwellige Verschiebung der beiden NH-Valenz-Schwingungsbanden bemerkbar. Die  $\text{NH}_2$ -Deformations-Schwingungsbande wird bei 1560/cm gefunden.

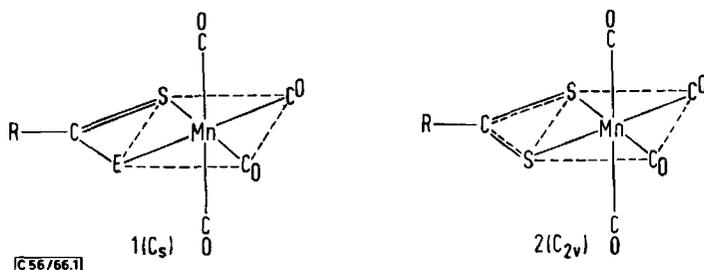
Einen entsprechenden Komplex mit koordinativer Mn—O-Bindung erhält man aus der Umsetzung mit *2-Mercapto-äthanol* in methanolischer Lösung, wobei die goldgelben Kristalle  $1/2$  Mol Methanol/Mn enthalten:  $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S})\text{Mn}(\text{CO})_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

Ähnlich 3,4-Dimercapto-toluol reagiert *Äthan-dithiol-(1.2)* (Dithioglykol) mit Manganpentacarbonylbromid. In *Benzollösung* geht die Reaktion jedoch über den ersten Schritt (entspr. 7a) nicht hinaus, so daß man das zweifach substituierte *Bromomangancarbonyl* erhält,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$ . Infolge der koordinativen Schwefel-Mangan-Bindung wird die Wasserstoff-Schwefel-Kovalenz abgeschwächt; im IR-Spektrum tritt die  $\nu_{\text{SH}}$ -Bande langwellig verschoben auf (2425 gegenüber 2600/cm im Äthandithiol). Führt man die Reaktion in *Methanol* durch, so geht sie offensichtlich unter HBr-Abspaltung weiter zum *halogenfreien Tricarbonyl*, in welchem wieder eine kovalente Schwefel-Mangan-Bindung auftritt:  $(\text{HS}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S})\text{Mn}(\text{CO})_3$ . Diese bisher nicht in fester Form gefaßte bromfreie Substanz konnte indessen nur IR-spektroskopisch als Tricarbonylverbindung charakterisiert werden.

### IV. IR-Spektren und Strukturfragen

Die IR-Spektren der beschriebenen schwefelhaltigen Chelat-Mangancarbonylkomplexe zeigen um  $5\mu$  die Absorptionsbanden der Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen. Bei den *Mangantetracarbonylkomplexen* werden in Übereinstimmung mit oktaedrischer Struktur und *cis*-Stellung der beiden Substituenten (Abbild. 1) jeweils vier  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden gefunden.

Die Schwingungsanalyse ergibt vier IR-aktive CO-Valenzschwingungen für die Punktgruppe  $C_s$  ( $3 A' + A''$ ), wie auch für die Symmetrie  $C_{2v}$  ( $2 A_1 + B_1 + B_2$ ).

Abbild. 1. Strukturmodelle der Mangantetracarbonyl-Komplexe (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>; E = NH, O)

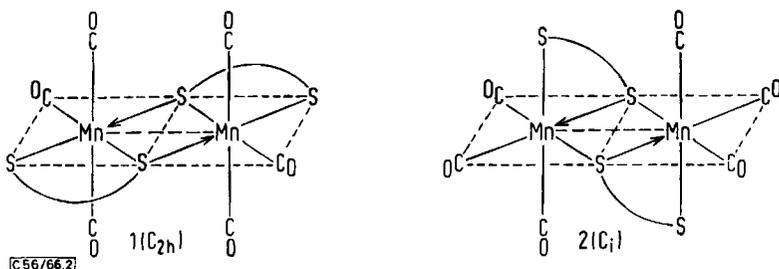
Tab. 1. IR-Absorptionsspektren von Chelat-Mangantetracarbonyl-Verbindungen

Substanz	$\nu_{-\text{C}\equiv\text{O}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Zustand
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CSSMn(CO) <sub>4</sub>	2100 s *) 2022 ss 2017 s (sh) 1972 ss	Lsg. in CCl <sub>4</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COSMn(CO) <sub>4</sub>	2088 s 2019 ss 2001 ss 1977 ss	in Nujol
CH <sub>3</sub> COSMn(CO) <sub>4</sub>	2093 s 2045 ss 2001 ss 1970 ss	fest in KBr
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CSNHMn(CO) <sub>4</sub>	2096 m 2001 ss 1992 s 1949 ss	Lsg. in THF (komp.)
H <sub>2</sub> NSC—CSNHMn(CO) <sub>4</sub> ·HBr	2109 s 2043 ss 2003 ss 1945 ss	in Nujol
(CO) <sub>4</sub> MnHNSC—CSNHMn(CO) <sub>4</sub>	2092 s 2021 ss 1994 ss 1955 ss	Lsg. in THF (komp.)
<i>o</i> -H <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SMn(CO) <sub>4</sub>	2021 s 1928 ss 1902 ss 1889 ss	fest in KBr

\*) Intensitäten: s = stark, ss = sehr stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

Bei den *halogenfreien Mangantetracarbonylkomplexen*, die drei CO-Banden aufweisen, ist eine eindeutige Aussage über die Struktur nicht möglich; ihre Schwerlöslichkeit läßt eine Molekulargewichtsbestimmung nicht zu.

Eine Ausnahme bildet die *Zweikernverbindung mit dem 3,4-Dimercapto-toluol-Liganden*. Zu diskutieren sind hier zwei Modelle mit oktaedrischer Umgebung an den Manganatomen (Abbild. 2).



Abbild. 2. Strukturmodelle für  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3]_2$  (Ligand 3,4-Dimercapto-toluol)

Für diese Strukturen der Punktgruppe  $C_{2h}$  bzw.  $C_i$  sind drei IR-aktive CO-Schwingungen zu erwarten ( $A_u + 2B_u$  bzw.  $3A_u$ ). Im Lösungsspektrum wurden jedoch vier Banden gefunden. Prinzipiell möglich wäre auch eine Verknüpfung der beiden Manganatome über zwei Dithiolbrücken.

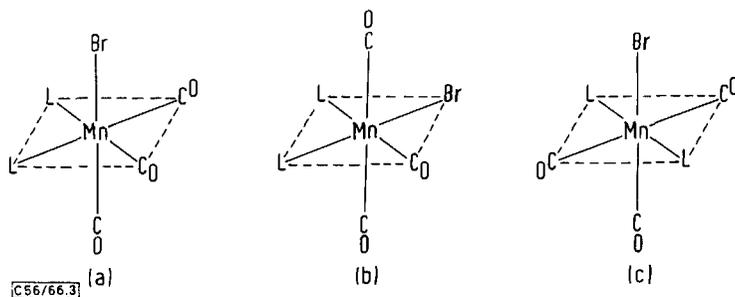
Tab. 2. IR-Absorptionsspektren von Chelat-Mangantricarbonyl-Verbindungen

Substanz	$\nu-\text{C}\equiv\text{O}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zustand
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})_2\text{Mn}(\text{CO})_3$	2024 s 1953 s 1929 ss	in Nujol
$[\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$	2033 m(sh) 2016 s 1973 s 1935 ss	in Nujol
$[\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$	2039 ss 2016 ss 1961 ss 1942 ss	Lsg. in THF (komp.)
$2\text{-HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SMn}(\text{CO})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	2016 ss 1931 ss 1925 ss	Lsg. in Aceton (komp.)
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{SMn}(\text{CO})_3$	2000 ss 1911 s 1895 s	Lsg. in Aceton (komp.)
$\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{SMn}(\text{CO})_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$	2024 ss 1944 ss (b)	Lsg. in Aceton (komp.)

In den *zweifach substituierten Mangancarbonylhalogeniden* liegt wieder oktaedrische Struktur vor, wobei insgesamt drei Modelle möglich sind. Im Äthandithiolkomplex können dabei die beiden Schwefelatome nur in *cis*-Stellung angeordnet sein (Abbild. 3).

Auf Grund von einfachen Symmetriebetrachtungen mit Hilfe der Gruppentheorie läßt sich ableiten, daß von den aufgezeigten drei Möglichkeiten, die je drei  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden erwarten lassen, die Struktur (a) mit *cis*-ständigen CO-Liganden vorliegt (Punktgruppe  $C_s$ ); für diese Symmetrie sind nämlich drei CO-Banden mit ungefähr *gleicher Intensität* zu erwarten<sup>10)</sup>, entsprechend den festgestellten drei scharfen Banden.

<sup>10)</sup> Vgl. M. F. Farona und A. Wojcicki, Inorg. Chem. 4, 1402 (1965).



[C56/66.3]

Abbild. 3. Strukturmodelle der Bromomangantricarbonyl-Komplexe ( $L = \frac{1}{2}C_2H_4(SH)_2$ ,  $CH_3CSNH_2$ ,  $H_2N-CS-NH_2$ )

Tab. 3. IR-Absorptionsspektren von Bromotricarbonylmangan-Verbindungen

Substanz	$\nu-C\equiv O_1$ [ $cm^{-1}$ ]	Zustand
$C_2H_4(SH)_2Mn(CO)_3Br$	2041 s 1969 m 1939 ss	fest in KBr
$(CH_3CSNH_2)_2Mn(CO)_3Br$	2028 ss 1939 ss 1922 ss	Lsg. in THF (komp.)
$(CH_3CSNH_2)_2Mn(CO)_3Br \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$	2023 ss 1935 ss 1918 ss	Lsg. in THF (komp.)
$(H_2N-CS-NH_2)_2Mn(CO)_3Br$	2018 ss 1922 ss 1910 ss	Lsg. in THF (komp.)

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik registriert. Herrn Privatdozenten Dr. W. Beck danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Spektren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

### Beschreibung der Versuche

Die für die Umsetzungen benötigten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt. Manganpentacarbonylbromid wurde, wie bereits früher beschrieben<sup>11)</sup>, dargestellt. Die Reaktionen mit den analysenreinen Ausgangssubstanzen wurden in absoluter Stickstoffatmosphäre in einem Schlenk-Rohr durchgeführt, das mit einem Tropftrichter versehen war. Die ganze Apparatur wurde durch ein Gasventil gegen das Eindringen von Luft gesichert. Im übrigen sei bezüglich der allgemeinen Arbeitsmethodik auf frühere Arbeiten verwiesen.

*Darstellung der Mangancarbonylkomplexe*<sup>12)</sup>: Man läßt zu der Lösung des schwefelorganischen Liganden bei erhöhter Temperatur eine äquimolare Lösung von Manganpentacarbonylbromid tropfen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die warme Reaktionslösung filtriert (G4) und ein Teil des Lösungsmittels i. Vak. abgezogen. Kristallbildung tritt häufig erst beim Zugabe eines anderen Lösungsmittels oder bei stärkerem Abkühlen ein. Die Substanzen werden umkristallisiert und i. Hochvak. bei 40–50° getrocknet (Tab. 4).

11) W. Hieber und G. Wagner, Z. Naturforsch. **12b**, 478 (1957).

12) Nähere Einzelheiten vgl. M. Gscheidmeier, Dissertat., Techn. Hochschule München 1966.

Tab. 4. Darstellung, Aussehen und Analyse der Mangancarbonyl-Komplexe

Verbindung (mit Ligand)	Reaktionsbedingungen:		Aussehen	Zers. oberhalb	Mol.- Gew.	Analyse		
	Lösungsmittel Temp.					Mn	C	H N
$C_6H_5CSSMn(CO)_4$ (Dithiobenzoesäure)	Dioxan 80°		rote Nadeln	148°*)	320.2	Ber. 17.1 Gef. 16.5	41.4 41.7	1.6 1.6
$C_6H_5COSMn(CO)_4$ (Thiobenzoesäure)	THF 55°		eigelbe Blättchen	160°	304.2	Ber. 18.0 Gef. 17.5	43.4 42.8	1.7 1.8
$CH_3COSMn(CO)_4$ (Thioessigsäure)	THF 70°		orange, breite Nadeln	141°	242.1	Ber. 22.7 Gef. 23.1	29.8 30.1	1.3 1.5
$C_6H_5CSNHMn(CO)_4$ (Thiobenzamid)	Methanol 65°		hellorange Nadeln	128°	303.2	Ber. 18.1 Gef. 17.8	43.6 44.1	2.0 1.7
$H_2NSC-CSNHMn(CO)_4 \cdot HBr$ (Dithiooxamid)	Eisessig/Benzol 60°		violette Schuppen	—	367.1	Ber. 14.9 Gef. 14.2	19.6 19.3	1.1 1.2
$(CO)_4MnHNSC-CSNHMn(CO)_4$ (Dithiooxamid)	Eisessig/Methanol 60°		braune, körnige Kristalle	260°	452.2	Ber. 24.3 Gef. 23.7	26.5 26.1	0.5 0.8
$H_2N-C_6H_4SMn(CO)_4$ ( <i>o</i> -Amino-thiophenol)	THF 50°		hellgelbe Nadeln	—	291.2	Ber. 18.9 Gef. 19.4	41.2 41.1	2.1 2.3
$H_3C-C_6H_4(SH)_2Mn(CO)_3^{**}$ (3,4-Dimercaptotoluol)	Dioxan 90°		eigelbe, feine Nadeln	—	295.2	Ber. 18.6 Gef. 18.1	40.7 40.7	2.7 2.6

$\{H_3C-C_6H_5S_2Mn(CO)_3\}_2$ (3,4-Dimercapto-toluol)	Benzol/Br <sub>2</sub> 50°	schwarzbraune, körnige Kristalle	130°	586.5 ***)	Ber. 18.7 41.0 2.1 Gef. 18.2 41.0 2.1
$HO_2C-C_6H_4SMn(CO)_3 \cdot C_4H_8O$ (Thiosalicylsäure)	THF 75°	dunkelorange, körnige Kristalle	185°	365.3	Ber. 15.0 46.0 3.6 Gef. 14.6 45.8 3.5
$H_2N-C_2H_4SMn(CO)_3$ (Cysteamin)	Methanol 60°	eigelbe Schuppen	170°	216.1	Ber. 25.4 28.0 2.8 6.5 Gef. 24.7 28.1 2.9 6.4
$HO-C_2H_4SMn(CO)_3 \cdot \frac{1}{2}CH_3OH$ (2-Mercapto-äthanol)	Methanol 65°	hellorange Blättchen	210°	232.1	Ber. 23.7 28.4 3.0 Gef. 23.5 28.2 3.0
$C_2H_4(SH)_2Mn(CO)_3Br$ (Äthan-dithiol-(1.2))	Benzol 81°	orange Blättchen	132°	313.1	Ber. 17.55 19.2 1.9 20.5 Gef. 17.35 19.6 2.0 20.4
$(CH_3CSNH_2)_2Mn(CO)_3Br$ (Thioacetamid)	Benzol 65°	gelbe, feine Nadeln	113°	369.2	Ber. 14.9 22.7 2.8 Gef. 15.3 22.7 3.1
$(CH_3CSNH_2)_2Mn(CO)_3Br \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$ (Thioacetamid)	Benzol 65°	dunkelorange, körnige Kristalle	84°	408.3	Ber. 13.5 29.4 3.2 Gef. 13.6 29.7 3.3
$(H_2N-CS-NH_2)_2Mn(CO)_3Br$ (Thioharnstoff)	Methanol 65°	dunkelorange Kristalle		371.1	Ber. 14.8 16.2 2.2 Gef. 14.4 16.4 2.4

\*) Die Verbindung sublimiert i. Hochvak. bei 70°.

\*\*) Der Paramagnetismus dieser Substanz ergab sich aus der durch sie bewirkten Linienverschiebung im PMR-Spektrum des Lösungsmittels (THF). Die angeführte Fehlergrenze bezieht sich lediglich auf den reinen Meßfehler:

$$T = 308.2^\circ \text{ K}; \chi_g = 2.98 \cdot 10^{-6} (\pm 20\%); \chi_M = 879 \cdot 10^{-6}; \mu = 1.5 \text{ [B. M.]}$$

\*\*\*) Mol.-Gew. 572 ( $\pm 3\%$ ) (osmometr. in Benzol bei 37°).