

Walter Hieber und Wolfgang Rohm

## Reaktionsweisen von Rheniumpentacarbonylchlorid mit zwei-zähligen schwefelorganischen Liganden<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 11. März 1969)

Durch Reaktionen von Rheniumpentacarbonylchlorid mit schwefelorganischen Liganden, wie verschiedenen Thioamiden, Thiocarbonsäuren, Amino- und Dimercaptanen sowie Mercapto-carbonsäuren wurden neben einigen Substitutionsprodukten eine Reihe ein- und zweikerniger halogenfreier Verbindungen vorwiegend mit Chelatstruktur dargestellt. Die Umsetzungen führen im Gegensatz zum Verhalten des Mangancarbonylbromids meist zu Tricarbonyl-komplexen des Typs  $[(CO)_3Re \begin{array}{c} \swarrow D \\ \searrow S \end{array} R]_2$  (D = O, N, S); nur einige Thiosalicylsäure-Kom-plexe sind mit Re–O- $\sigma$ -Bindungen bzw. Sauerstoffbrücken zu formulieren. Speziell bei der Reaktion mit Dithiobenzoessäure wird neben dem normalen Chelatkomplex auch ein schwefel-reicheres Derivat  $[(CO)_3Re \begin{array}{c} \swarrow S-S \\ \searrow S \end{array} C-C_6H_5]_2$  erhalten. — Die Struktur- und Bindungsver-hältnisse werden besonders anhand der IR-Spektren eingehend diskutiert.

Reaktionen von Rheniumcarbonylhalogeniden mit Stickstoffbasen sowie Organylen des Phosphors und seiner Homologen wurden mehrfach beschrieben<sup>2)</sup>, solche mit organischen Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen wurden erst in letzter Zeit allgemeiner untersucht<sup>3–7)</sup>. Im folgenden wird nun über Reaktionen von Rhenium-

<sup>1)</sup> 158. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 157. Mitteil.: W. Hieber, W. Opavsky und W. Rohm, Chem. Ber. 101, 2244 (1968).

<sup>2)</sup> W. Hieber und H. Fuchs, Z. anorg. allg. Chem. 248, 269 (1941); W. Hieber und L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 287, 214 (1956); E. W. Abel und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 1501; F. Zingales, U. Sartorelli und F. Canziani, Inorg. Chem. 6, 154 (1967).

<sup>3)</sup> W. Hieber und Th. Kruck, Chem. Ber. 95, 2027 (1962).

<sup>4)</sup> F. A. Cotton und F. Zingales, Inorg. Chem. 1, 145 (1962).

<sup>5)</sup> J. V. Kingston, J. W. S. Jamieson und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 29, 133 (1967); P. John, Dissertat., Techn. Hochschule München 1968.

<sup>6)</sup> S. E. Livingstone, Quart. Rev. (chem. Soc. London) 19, 386 (1965), und dort zit. Lit.

<sup>7)</sup> 157. Mitteil. I. c. 1).

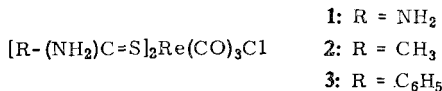
carbonylchlorid mit vorwiegend *zweizähligen* Schwefelorganen berichtet. Derartige Liganden hatten bereits mit den Carbonylhalogeniden von Mangan und Eisen<sup>8)</sup> sowie Nitrosylhalogeniden von Eisenmetallen<sup>9)</sup> zu neuen Verbindungstypen geführt.

## 1. Umsetzungen mit Thioamiden

Nach früheren Untersuchungen<sup>4,6,8,9)</sup> reagieren Thioamide  $R-C \begin{smallmatrix} S \\ // \\ NH_2 \end{smallmatrix}$  als Komplexliganden unterschiedlich, nämlich als einzählige Substituenten mit Schwefel oder als Chelatbildner unter zusätzlicher Beteiligung des Amid-Stickstoffs als Donor-Atome.

Bei Nitrosylkomplexen der Eisenmetalle<sup>9)</sup> wurde mit Thioamiden *ausschließlich* Chelatbildung beobachtet. Die dabei entstehenden ionischen Verbindungen zeigen sauren Charakter, und zwar in Abhängigkeit von der Acidität des Thioamids. Bei Mangancarbonylbromid wurde Chelatbildung wie auch reine Substitution festgestellt<sup>8)</sup>. Die Reaktionen mit Rheniumcarbonylchlorid lassen im Zusammenhang mit obigen Beobachtungen auf eine Zunahme der Chelatbildungstendenz mit steigender Acidität des Thioamids schließen.

So reagiert Rheniumpentacarbonylchlorid mit *Thioharnstoff* unter reiner Substitution von 2 CO/Re zur einkernigen Chlorocarbonylverbindung **1**, die in farblosen Kristallen anfällt<sup>10)</sup>. Wie bei den bekannten CO-freien Thioharnstoffkomplexen ist eine Bindung ausschließlich zwischen Schwefel- und Metallatom anzunehmen. Dementsprechend liegt die  $\nu C=S$ -Bande im IR-Spektrum\*) im Vergleich zum freien Thioharnstoff (1408/cm) bei kleineren Wellenzahlen (1385/cm); ferner treten zwei NH-Valenzschwingungen sowie eine NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung (1625/cm) auf.



Ebenso setzt sich *Thioacetamid* mit Re(CO)<sub>5</sub>Cl als einzähliger Ligand zu der in blaßgelben Nadeln kristallisierenden disubstituierten Verbindung **2** um, und zwar unabhängig von der Konzentration des Liganden. Demgegenüber wird mit *Thiobenzamid* in Benzol ein zweifach substituierter Komplex **3** nur mit einem Überschuß des Liganden als dottergelbes kristallines Pulver erhalten. Setzt man äquimolare Mengen der Komponenten um, so entsteht eine monosubstituierte *chlorhaltige Tetracarbonylverbindung 4*, die in ockergelben derben Kristallen, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan in blaßgelben Nadeln, anfällt. Dieser bei Mangan relativ häufige<sup>11)</sup> Komplexotyp konnte vom Rhenium bisher nur unter sehr milden Bedingungen durch Brückenspaltung aus den zweikernigen Tetracarbonylhalogeniden [Re(CO)<sub>4</sub>X]<sub>2</sub> erhalten werden (Zingales et al.<sup>2)</sup>).

\*) Die Angaben zu den IR-Spektren im Text beziehen sich nur auf die Bindungsverhältnisse bei den Liganden. CO-Frequenzen und Strukturfragen s. Abschnitt 5.

8) W. Hieber und M. Gscheidmeier, Chem. Ber. **99**, 2312 (1966); M. Gscheidmeier, Dissertat., Techn. Hochschule, München 1966.

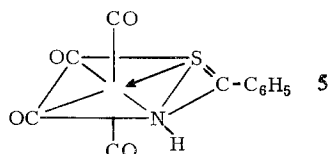
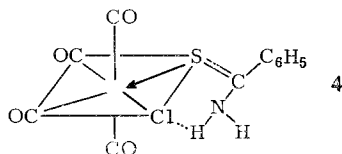
9) W. Hieber und K. Kaiser, Z. anorg. allg. Chem. **358**, 271 (1968); **362**, 169 (1968).

10) W. Opavsky, Dissertat., Techn. Hochschule München 1967.

11) W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theubert, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 125 (1962); G. Zeitler, Dissertat., Techn. Hochschule München 1961.

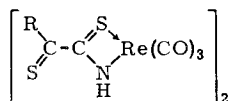
Während *Mangan*-pentacarbonylbromid mit Thiobenzamid einen *halogenfreien* Tetracarbonyl-*Chelatkomplex* bildet<sup>8)</sup>, wird mit *Rhenium*-carbonylchlorid eine derartige Verbindung **5** nur in Spuren beobachtet. Beim längeren Erhitzen in Benzol wird neben CO auch HCl frei. Ein mit dem Monosubstitutionsprodukt **4** anfallendes tiefgelbes Öl wurde IR-spektroskopisch als die gesuchte Verbindung **5** identifiziert; es zeigt ebenfalls vier Carbonylbanden. Eine kristalline Fraktion enthält noch ca. 20% der halogenhaltigen Verbindung **4**, die sich nicht entfernen ließ.

Auf die Vorbildung einer ringartigen Anordnung des Liganden bereits im Tetracarbonyl **4** weist das IR-Spektrum hin: Während beim zweifach substituierten Produkt **3** die Lage der HN-Streckschwingungen gegenüber dem freien Liganden kaum verändert ist, erscheinen diese beim einfach substituierten Komplex **4** bei niedrigeren, die  $\delta\text{NH}_2$ -Bande bei höheren Wellenzahlen. Diese Verschiebung deutet auf eine Fixierung der Amidgruppe an das Chlor, etwa im Sinne einer Wasserstoff-Brückenbindung, hin. Im NMR-Spektrum erscheinen die Wasserstoffatome der Amidgruppe des freien Thiobenzamids bei  $\delta$  8.2 und 8.5 ppm, im Komplex **4** weiter aufgespalten und verschoben bei 9.6 und 10.3 ppm (ext. TMS, in Aceton- $d_6$ ). Nach HCl-Abspaltung liegt im reinen Chelatkomplex eine Rhenium-Stickstoff- $\sigma$ -Bindung vor.



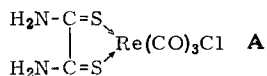
Bei den Umsetzungen von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  mit dem vierzähligen *Dithiooxamid* (Rubeanwasserstoff)  $\text{H}_2\text{NSC}=\text{CSNH}_2$  wurden je nach den Reaktionsbedingungen und dem Molverhältnis der Komponenten verschiedene Verbindungen erhalten. Es sind *ausnahmslos* tief dunkelrote oder braune schwerlösliche *Chelatkomplexe*, die größtenteils nur IR-spektroskopisch identifiziert werden konnten.

So ließe sich bei der Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 in Benzol/Eisessig entsprechend der Reaktion mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ <sup>8)</sup> eine Tetracarbonylverbindung erwarten. Tatsächlich werden jedoch bei der heftig verlaufenden Reaktion *zwei* CO/Re und Chlorwasserstoff abgespalten, der vermutlich an die noch freie Aminogruppe des Dithiooxamids gebunden wird. Die aus der tiefroten Lösung ausfallenden, fast schwarzen Kristalle erweisen sich nach Analyse, Infrarotspektrum und Löslichkeitsverhalten als dimere *Tricarbonylverbindung* **6** mit einem Chelatvierring. Die neben der typischen Tricarbonylgruppierung auftretenden Banden des Dithiooxamids bestätigen diese Formulierung: so treten speziell im Bereich der NH-Streckschwingungen nebeneinander eine breite Absorption der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppierung (3220/cm) auf und eine scharfe Bande (3050/cm), die der NH-Valenz des Chelat-Stickstoffs zugeordnet wird. Die Amidgruppen des freien Liganden absorbieren bei 3300 und 3100/cm. Damit erscheint die an sich mögliche Struktur gemäß A ausgeschlossen. — Die dunkelroten Kristalle lösen sich nur in Äthanol, THF und Aceton, was ebenfalls für salzartigen Bau spricht; ihre tiefe Farbe erklärt sich u. a. aus der Mesomerie des Dithiooxamids.

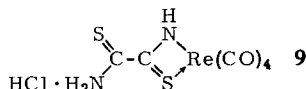
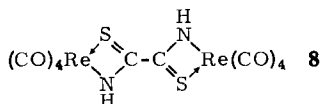


6: R = HCl · H<sub>2</sub>N

7: R = H<sub>2</sub>N



Führt man die Reaktion ohne Eisessigzusatz aus, so scheidet sich ein schwarzes inhomogenes Pulver aus, das noch viel Chlorid enthält; die Mutterlauge ist völlig farblos. Nach mehrmaligem Lösen und Fällen mit Aceton/Pentan bzw. THF/Benzol erhält man eine fast chloridfreie Verbindung, die spektroskopisch als **7** identifiziert wurde. — Setzt man pro Mol Dithiooxamid *zwei* Mol Rheniumcarbonylchlorid ein, so wird hauptsächlich eine schwerlösliche, ebenfalls inhomogene kristalline Carbonylverbindung erhalten, die schließlich nach mehrmaligem Umfällen aus verschiedenen polaren Lösungsmitteln als (halogenhaltiges) schwarzglänzendes Produkt vorliegt. Dessen Bau konnte bisher nicht geklärt werden. Hingegen läßt sich aus der Mutterlauge in geringer Menge eine schön kristalline rubinrote *Tetracarbonylverbindung* isolieren. Ebenso konnte aus der Mutterlauge der Verbindung **6** wenig ockerbraune Substanz erhalten werden, deren IR-Spektrum vier Carbonylbanden zeigt. Da in beiden Fällen die Lage auch der übrigen Banden fast genau mit den Spektren der entsprechenden Mangankomplexe übereinstimmt, ist anzunehmen, daß es sich um die zunächst erwarteten Tetracarbonylverbindungen **8** und **9** handelt. Speziell das Spektrum von **8** zeigt z. B. *nur eine* scharfe NH-Streckschwingung und im Gegensatz zu allen anderen keine  $\delta\text{NH}_2$ -Bande mehr.



## 2. Umsetzungen mit Thiocarbonsäuren

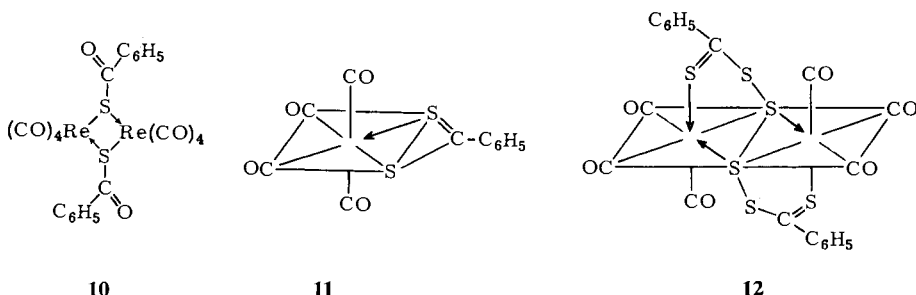
Die Monothio- und Dithiocarboxylgruppe wirken gegenüber Übergangsmetallionen häufig als einfach negative, *zweizählige* Liganden<sup>6,12</sup>; die Säuren und Salze reagieren in polaren Lösungsmitteln auch mit Mn(CO)<sub>5</sub>Br<sup>8</sup> unter HBr-Abspaltung und Substitution von CO, wobei sich sehr stabile Tetracarbonylderivate mit viergliedrigen Chelatringen bilden. Unter gleichen Bedingungen in polaren Mitteln wie Dioxan, THF oder Alkohol tritt jedoch mit Rheniumcarbonylchlorid stets Zersetzung ein. Erst bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel entstehen im allgemeinen leicht gut kristallisierte Verbindungen.

So wird mit *Monothiobenzoessäure* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COSH ein Tetracarbonylkomplex **10** erhalten, der im Gegensatz zur Manganverbindung zweikernig ist, ohne chelatartige Bindung des Liganden, d. h. die Schwefelatome sind kovalent und koordinativ an die beiden zentralen Metallatome gebunden. Dieser Komplexotyp mit zwei  $\mu$ -Sulfobrücken ist auch bei anderen Metallen namentlich mit Thiophenolen und Mercaptanen seit

<sup>12</sup> C. Furlani und M. L. Luciani, Inorg. Chem. **7**, 1586 (1968); M. Bonamico und G. Dessy, Chem. Commun. **9**, 483 (1968).

langem bekannt<sup>13</sup>). Der Carboxylsauerstoff ist in diesem Falle offensichtlich nicht befähigt, einen Vierring zu schließen (vgl. Abschnitt 4). Insbesondere tritt im IR-Spektrum der farblosen Verbindung eine scharfe  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande auf (1685/cm), die gegenüber der freien Säure nicht verschoben ist, weiterhin eine intensive (C—S?)-Absorption bei 880/cm. Der scharfe Peak bei 1200/cm wird einer  $\text{C}=\text{O}$ -Deformationsschwingung zugeordnet.

Die unter Farbvertiefung und heftiger HCl- und CO-Entwicklung verlaufende Reaktion von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  mit überschüssiger *Dithiobenzoessäure* führt zu zwei sehr unterschiedlichen Produkten. Nach dem Abfiltrieren einer dunkelroten schwerlöslichen Substanz (s. u.) läßt sich durch Chromatographie über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine auch in unpolaren Mitteln sehr leicht lösliche Verbindung von einer Reihe weiterer verschiedenfarbiger Fraktionen abtrennen, die nur in Spuren entstehen und nicht weiter untersucht werden konnten. Zum Teil handelt es sich wohl um Zersetzungsprodukte des schwerlöslichen Komplexes, der nicht im Eluat erscheint. Die als erste gelbe Fraktion in größerer Menge isolierte Verbindung erwies sich als der erwartete monomere Tetracarbonylkomplex **11**. Die aus Pentan gut kristallisierende Substanz läßt sich wie die entsprechende Manganverbindung i. Hochvak. bei  $90^\circ$  sublimieren, wobei sie in karminroten glitzernden Kristallen anfällt. Ihre Stabilität und Sublimierbarkeit sind auf den vollständigen Bindungsausgleich (Mesomerie) zwischen den Ringatomen zurückzuführen, wie auch die starke Kopplung der intensiven asymmetrischen und symmetrischen (C—S)-Banden bei 1265 und 990/cm zeigt.



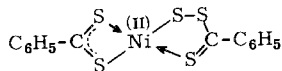
Die bei der Reaktion sofort in dunkelroten Nadeln ausfallende Substanz enthält *drei Atome Schwefel pro Rhenium*. Das zusätzliche S-Atom läßt sich nur durch *Insertion am Liganden* unter Erweiterung zum Fünfring deuten, so daß der Verbindung in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum (die CS-Banden liegen bei 1220 und 1020/cm; s. Abschnitt 5) eine Struktur **12** mit *Perthiobenzoessäure* zukommt.

Bereits früher<sup>14</sup>) formulierten wir die auch im System Nickel(II)-dithiobenzoat/CO/SH<sup>-</sup> in flüssiger Phase neben  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  auftretende tiefviolette Verbindung als einen schwefelverbrückten Nickel(IV)-Komplex der Dithiobenzoessäure. Nach neueren Untersuchungen von

<sup>13</sup>) W. Hieber und L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 205 (1956); W. Hieber und W. Schropp jr., Z. Naturforsch. **14b**, 460 (1959); W. Hieber und W. Beck, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 265 (1960), und dort zit. Lit.

<sup>14</sup>) W. Hieber und R. Brück, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 13 (1952).

Fackler und Mitarbb.<sup>15)</sup> handelt es sich jedoch um einen monomeren Nickel(II)-Komplex gleicher Zusammensetzung, bei dem das S-Atom in den Liganden eingebaut ist:



Auch das Salz mit zwei Perthioringen ist bekannt.

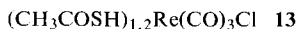
Die Nickelcarbonylbildung beruht demnach offenbar nicht auf einer Redoxdisproportionierung gemäß  $2 \text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{Ni}^{\text{IV}}$ , sondern ist auf eine Redoxreaktion zwischen Nickel(II) und dem Sulfid-Ion zurückzuführen. Das früher gleichfalls untersuchte System mit *o*-Amino-thiophenol, das in ähnlicher Weise interpretiert wurde, bedarf nun zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs einer weiteren Untersuchung, ebenso die Bildungsweisen und das reaktive Verhalten des Perthiobenzoessäure-Komplexes **12**.

Beim Erhitzen des reinen Rheniumtetracarbonyl-dithiobenzoats **11** in Xylol oder hochsiedendem Petroläther wird die zunächst rein gelbe Lösung alsbald rot. Im Spektrum treten neben den Carbonylbanden der Ausgangsverbindung neue Absorptionen auf, die sich mit denen des schwefelreicheren zweikernigen Komplexes **12** decken. Eine vollständige Umwandlung und Trennung gelang indessen nicht.

Die Bildungstendenz schwefelkoordinierter Komplexe scheint beim Rhenium allgemeiner ausgeprägt. So wird auch der Reaktionsansatz mit *Monothiobenzoessäure* beim längeren Erhitzen dunkelrot: Es ließen sich daraus neben dem Hauptprodukt **10** in geringer Menge die beiden Komplexe **11** und **12** mit Dithiobenzoessäure isolieren.

Zur Frage nach der Herkunft des Schwefels ist zu bemerken: Eine Reaktion im Sinne  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{COS}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$  wurde schon früher beobachtet<sup>14)</sup>, ebenso Hydrolyse gemäß  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{S}$  und die Oxydation des Schwefelwasserstoffs. Dithiobenzoessäure selbst ist zudem in reiner Form unbeständig<sup>16)</sup> und nur in verdünnter ätherischer Lösung einigermaßen haltbar. Es ist somit anzunehmen, daß Schwefel durch Zersetzung überschüssiger Säure stets in Lösung vorhanden ist, wahrscheinlich in Form von Polysulfid.

Mit *Thioessigsäure*  $\text{CH}_3\text{COSH}$ , die mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  ebenfalls einen Chelatkomplex bildet, sowie ihrem Natriumsalz konnte mit Rheniumcarbonylchlorid trotz vielfältiger Versuche in polaren und unpolaren Mitteln kein Derivat erhalten werden. Meist entsteht neben  $\text{CH}_3\text{COSNa}$  oder Zersetzungsprodukten nur das dimere  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$ , vgl. l. c.<sup>3)</sup>. Bei der Umsetzung der freien Säure in Äthanol erhält man neben Zersetzungsprodukten ein braunes Öl, das erst auf Zusatz von Tetrahydrofuran das bekannte  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OC}_4\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ <sup>7,17)</sup> liefert. Da THF selbst gegenüber  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  und  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$  indifferent ist<sup>7)</sup>, verläuft die Reaktion möglicherweise über ein Thioacetat-Derivat **13** als instabiles Zwischenprodukt.



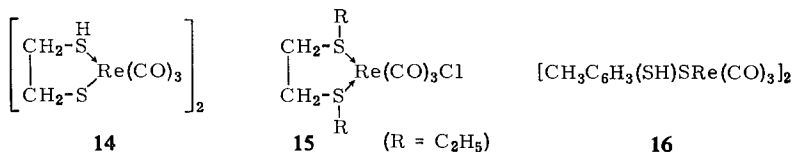
<sup>15)</sup> J. P. Fackler jr., D. Coucouvanis et al., J. Amer. chem. Soc. **90**, 2784 (1968); **89**, 1745 (1967).

<sup>16)</sup> K. Schultze, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3230 (1911).

<sup>17)</sup> W. Hieber und W. Rohm, Angew. Chem. **80**, 621 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 627 (1968).

### 3. Umsetzungen mit Mercaptanen

Äthandithiol-(1.2) bildet mit  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  *unabhängig vom Lösungsmittel*<sup>10)</sup> die zweikernige, kristalline halogenfreie Tricarbonylverbindung **14**. Im IR-Spektrum beobachtet man in Tetrahydrofuran gegenüber Methylenchlorid bereits eine Symmetrieänderung des Moleküls<sup>10)</sup>. Nach einer osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung der (in Benzol schwerlöslichen) Verbindung liegt *in THF* infolge Brückenöffnung und Anlagerung des Äthers an die Elektronenlücke ein *einkerniger* Komplex vor. Dies kann auch aus dem Verhalten und den Spektren ähnlich aufgebauter Substanzen, speziell der vorliegenden Komplexe mit Thiosalicylsäure (Abschnitt 4), geschlossen werden.



Die Reaktion von  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  mit Äthandithiol ist im Gegensatz zu der von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  abhängig vom Lösungsmittel. Ein (in fester Form nicht gefaßtes) halogenfreies Derivat analog **14** wird bei der Umsetzung in *Methanol* erhalten. In *Benzol* bildet sich ein cyclischer Halogeno-tricarbonyl-Komplex  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$ ; eine diesem entsprechende Verbindung des Rheniums konnte indessen nicht dargestellt werden. Wohl aber entsteht ein strukturanaloger Komplex, wenn HCl-Abspaltung durch Verätherung des Liganden von vornherein ausgeschlossen wird. Mit *1.2-Bis-äthylmercapto-äthan* (3.6-Dithia-octan) läßt sich so leicht die cyclische Chelatverbindung **15** erhalten. Ähnliche Derivate von Mangan und Rhenium wurden schon früher beschrieben<sup>18)</sup>.

Im Gegensatz zum relativ komplizierten Verhalten des Mangancarbonylbromids<sup>8)</sup> reagiert Rheniumcarbonylchlorid mit dem aromatischen *3.4-Dimercapto-toluol* in eindeutiger Weise. Als einziges Reaktionsprodukt entsteht unter Abspaltung von 2 CO/Re und HCl der zweikernige Rhenium(I)-tricarbonylkomplex **16**, wie er bei der Umsetzung von  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  nur als nicht faßbares, instabiles Zwischenprodukt vermutet wurde. Eine entsprechende Disproportionierung in  $\text{Re}^0$  und  $\text{Re}^{\text{II}}$ <sup>18)</sup> tritt *nicht* ein. **16** färbt sich am Licht türkisblau und ist wie die Äthandithiol-Verbindung **14** an Luft nicht stabil. Ihre Zersetzlichkeit ist wohl auf die empfindliche SH-Gruppierung zurückzuführen, deren Streckschwingung durch die koordinative Bindung des Schwefels langwellig verschoben (2270/cm) erscheint.

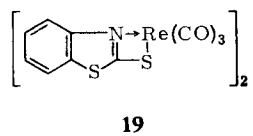
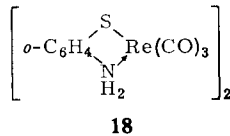
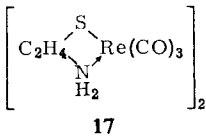
Analog gebaute Komplexe wie mit den Dithiolen erhält man mit den *Aminothiolen* Cysteamin  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SH}$  und *o*-Amino-thiophenol  $\text{o}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$ . Die saure Mercaptogruppe reagiert unter HCl-Abspaltung, so daß der Schwefel im Komplex eine  $\sigma$ -Bindung und unter Brückenbildung eine zusätzliche koordinative Bindung eingeht, während der Stickstoff über sein freies Elektronenpaar den Chelatring

<sup>18)</sup> H. C. E. Mannerskantz und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4454.

schließt. In Übereinstimmung damit erscheinen in den IR-Spektren jeweils zwei scharfe NH-Banden bei längeren Wellen als im freien Liganden, ebenso eine scharfe  $\delta\text{NH}_2$ -Absorption, während eine SH-Streckschwingung nicht mehr zu beobachten ist.

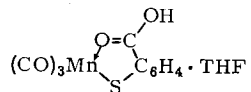
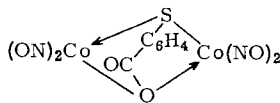
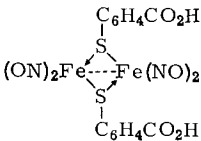
Die Reaktion mit *Cysteamin* verläuft in Äthanol bei 70° heftig unter Bildung von **17**. Die Verbindung fällt schon aus der heißen Lösung in farblosen feinen Nadeln aus. Ausgehend vom zweikernigen  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$  wird sie sofort in analysenreiner Form erhalten.

Entsprechend entsteht mit *o-Amino-thiophenol* der zweikernige Tricarbonylkomplex **18** in feinen verfilzten Nadeln. Vom Mangan wurde auch mit diesem Liganden ein monomeres Tetracarbonyl-Chelat  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SMn}(\text{CO})_4$  erhalten<sup>8)</sup>. Demgegenüber scheinen beim Rhenium allgemein die *Tricarbonylkomplexe* bevorzugt zu entstehen (vgl. Verbb. **6** und **7**). — Zu einem solchen führt auch die Reaktion mit *2-Mercapto-benzothiazol*  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}\begin{matrix} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C-SH}$ . Bei der größeren Basizität des Stickstoffs ist im entstehenden Zweikernkomplex ein Vierring gemäß **19** anzunehmen; eine Struktur, bei der die Chelatbildung über beide Schwefelatome erfolgt, kann nicht ausgeschlossen werden.



#### 4. Umsetzungen mit Mercaptocarbonsäuren

Einen wesentlich anderen Verlauf nehmen die Umsetzungen mit Mercaptocarbonsäuren. Namentlich mit *Thiosalicylsäure*  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{SH}$  wurden bereits mit einigen Nitrosyl-<sup>9)</sup> und Carbonylhalogeniden<sup>8)</sup> unterschiedliche Komplextypen beobachtet, in denen der Ligand koordinativ ein- oder zweizählig sowie auch als Brückenglied fungiert, z. B.:



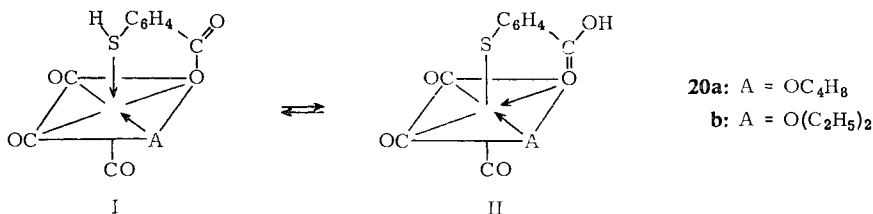
*Rheniumcarbonylchlorid* reagiert in Tetrahydrofuran leicht mit Thiosalicylsäure, wobei wiederum 2 CO/Re und HCl freigesetzt werden. Aus der tief gelben Reaktionslösung fällt die Verbindung **20a** beim starken Einengen aus und wird aus THF/Petroläther in zitronengelben Kristallen erhalten.

Das bandenreiche IR-Spektrum und die Analyse zeigen, daß die Substanz ein Mol THF *komplex gebunden* enthält, wie auch ein Vergleich mit der definierten Tetrahydrofuran-Verbindung  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OC}_4\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ <sup>7,17)</sup> ergibt (Banden bei 2980, 2895,



1035, 870/cm). Die Carboxyl-C=O-Frequenz ist von 1675/cm in der freien Säure nach 1620/cm im Komplex verschoben. Eine OH-Streckschwingung tritt nicht auf, dagegen ist eine relativ breite SH-Bande bei 2400/cm zu beobachten.

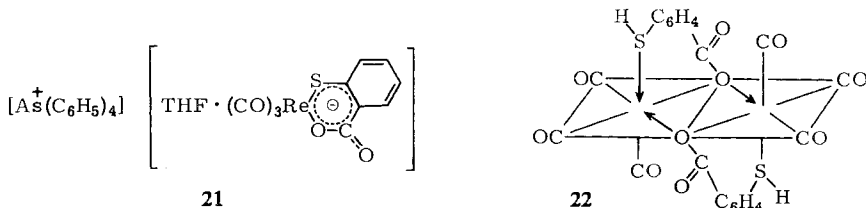
Bei der HCl-Abspaltung wird wohl zunächst der stärker saure Wasserstoff der Carboxylgruppe entfernt; für den monomeren (s. u.) Komplex wird folgendes *Tautomerie-Gleichgewicht* vorgeschlagen, in welchem Form I der Vorzug zu geben ist:



Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in verdünnten Alkalilösungen unter Salzbildung. Mit großvolumigen Kationen wie [As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> läßt sich der Komplex als in Wasser unlösliches, nur schwach gelbstichiges Salz **21** fällen.

Eine weitere Erniedrigung der Bindungsordnung der Carboxylgruppe durch die Salzbildung kommt in der abermaligen Verschiebung der Absorptionsfrequenz nach längeren Wellen zum Ausdruck: Säure 1675/cm → Komplex 1620/cm → Salz 1595/cm; die kürzestwellige νCO-Schwingungsfrequenz erniedrigt sich durch die negative Ladung von 2016 auf 1997/cm.

Ein ätherfreier, zweikerniger Thiosalicylsäure-Komplex, der den Verbindungen **14** und **16–19** entspricht, wird durch Reaktion in Benzol erhalten. Die sofort ausfallende, sehr schwerlösliche Verbindung **22** konnte jedoch als solche nicht isoliert werden und wurde erst auf anderem Weg (s. u.) analysenrein erhalten. Da im IR-Spektrum unter den Absorptionen des Liganden wieder eine νSH-Bande zu beobachten ist, muß **22** mit *Sauerstoffbrücken* formuliert werden. Diese werden sehr leicht auf-



gespalten; die primär erhaltene Substanz geht nämlich auf Zusatz von Diäthyläther in die monomere ätherhaltige Verbindung **20b** über. Im Spektrum tritt dann zusätzlich die typische Bande des Äthers auf (1095/cm).

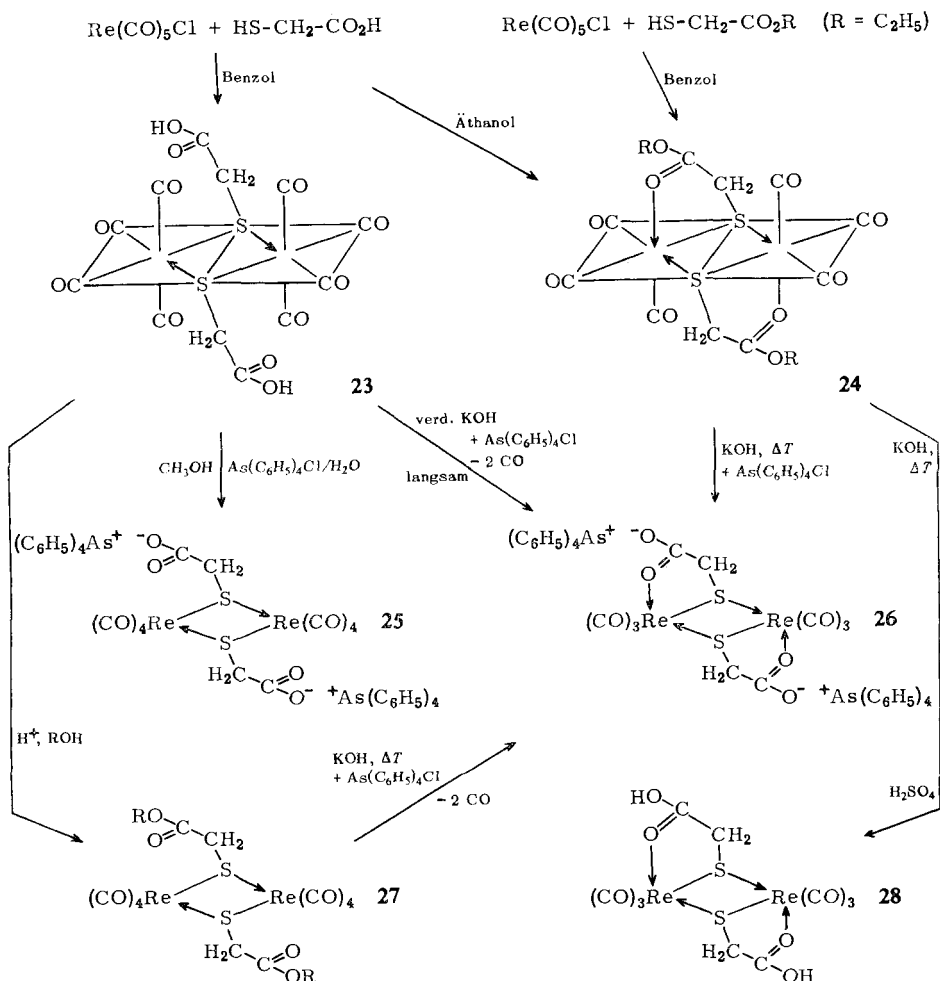
Aus **20b** läßt sich nun umgekehrt der zweikernige Komplex **22** analysenrein darstellen. Beim Erhitzen in Benzol wird der Äther nahezu quantitativ abgespalten und **22** fällt schon aus der heißen Lösung aus. Auch **20a** löst sich zunächst relativ leicht in Benzol, bald scheidet sich aber der schwerlösliche Komplex ab. THF wird jedoch, wie Spektrum und Analysen zeigen, auch durch längeres Kochen in Xylol nicht voll-

ständig entfernt. Das bevorzugte Auftreten und die Stabilität der ätherhaltigen Verbindungen stützt die Formulierung von **22** mit Sauerstoffbrücken bzw. von **20a, b** mit Re—O- $\sigma$ -Bindungen.

Eine bemerkenswerte Reaktion tritt zwischen  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  und *Thioglykolsäure*  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$  in Äthanol ein. Das bandenreiche IR-Spektrum der entstehenden sehr stabilen Tricarbonyl-Chelat-Verbindung deutet von vornherein darauf hin, daß es sich nicht um eine einem Thiosalicylsäure-Komplex analoge Substanz handeln kann. Es treten weder OH- noch SH-Schwingungen auf, doch eine  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande bei  $1620/\text{cm}$ . Analytisch ergeben sich Werte, die einer Stöchiometrie mit *zwei*  $\text{CH}_2$ -Gruppen *zusätzlich* zur erwarteten Zusammensetzung  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{SCH}_2\text{CO}_2(\text{H})$  entsprechen. Das NMR-Spektrum zeigt ferner eine *Äthylgruppe* (Triplett bei  $\delta$  0,8, Quartett bei 4,0 ppm) und das Massenspektrum starke Molekül-Peaks bei  $m/e$  776 ( $^{185}\text{Re}$ ), 778 ( $^{185}\text{Re}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ) und 780 ( $^{187}\text{Re}$ ). Damit wird ein zweikerniger Aufbau entsprechend der Summenformel  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{SCH}_2\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$  (**24**) bewiesen (Mol.-Gew. ber. 778,6).

Zur Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten einer Esterbildung an der Carboxylgruppe bzw. Verätherung am Schwefel wurden die entsprechenden Äthylverbindungen synthetisiert und mit molaren Mengen  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  umgesetzt. Mit *S-Äthyl-thioglykolsäure*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  beobachtet man weder in Benzol noch in Äthanol Chlorwasserstoffbildung und die erhaltenen Öle unterscheiden sich IR-spektroskopisch charakteristisch vom gesuchten Komplex. Dagegen ließ sich mit *Thioglykolsäure-äthylester*  $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$   $1740/\text{cm}$ ) leicht die nach Spektrum, Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt identische kristalline Verbindung isolieren. Somit wird in Äthanol unter *gleichzeitiger Veresterung* der Thioglykolsäure der zweikernige schwefelverbrückte Komplex **24** mit fünfgliedrigem Chelatring erhalten.

Um die Veresterung zu vermeiden, wurde die Umsetzung in Benzol durchgeführt. Auch hier bildet sich keine dem Thiosalicylsäurederivat analoge Verbindung, vielmehr entsteht ein *Tetracarbonylkomplex* **23** mit *freien* Carboxylgruppen. Das NMR-Spektrum zeigt das Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta$  3,3 ppm und das Signal eines sauren Protons bei 8,8 ppm. Die im IR-Spektrum neben der breiten Hydroxybande ( $3-3,5 \mu$ ) auftretende  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Schwingung ist gegenüber der freien Säure *nicht* verschoben ( $1695/\text{cm}$ ). Die in Wasser unlösliche Verbindung ist in verdünnter Lauge leicht löslich. Sie läßt sich aus Methanol/Wasser als *Tetraphenylarsoniumsalz* **25** fällen. Nachträgliche Veresterung der Carboxylgruppen von **23** führt zur Tetracarbonylverbindung **27** mit freien Estergruppen. Die Substanz ist naturgemäß in verdünnten Basen nicht mehr löslich. Chelatbildung (zu **24**) unter Substitution von CO durch die Carbonylgruppe des Esters tritt bei dieser Reaktion nicht ein (vgl. auch Verb. **10**). Versetzt man dagegen die alkalische Lösung der Säure **23** mit  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ , so kristallisiert aus der anfangs trüben Lösung im Lauf einiger Tage ein Tetraphenylarsoniumsalz aus, das sich wider Erwarten als Salz (**26**) eines *Tricarbonyl*-Chelat-Komplexes erweist. Zum identischen Salz gelangt man auch durch die (sehr langsam verlaufende) alkalische Verseifung beider Ester **24** und **27** und Fällung mit  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ . In einem Teil des Hydrolysats von **24** läßt sich nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Ausäthern die entsprechende *Chelat-Säure* **28** IR-spektroskopisch nachweisen. Es ergibt sich somit folgendes Reaktionsschema:



## 5. CO-Absorptionsspektren und Strukturfragen

Die Infrarotspektren der beschriebenen schwefelhaltigen Rheniumcarbonylkomplexe zeigen im Bereich von 4,5–5,5  $\mu$  die charakteristischen Absorptionen der Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen.

In Übereinstimmung mit oktaedrischer Struktur und *cis*-Stellung der Substituenten (Abbild. 1) werden für alle ein- und zweikernigen Tetracarbonylkomplexe der Punktgruppen C<sub>s</sub> (3A' + A''), C<sub>2v</sub> (2A<sub>1</sub> + B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub>) und D<sub>2h</sub> (B<sub>1u</sub> + 2B<sub>2u</sub> + B<sub>3u</sub>) jeweils vier  $\nu$ CO-Banden gefunden (Tab. 1).

In den zweifach substituierten Rheniumcarbonylchloriden  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}$  und den Thiosalicylsäure-Verbindungen **20** und **21** liegt der übliche<sup>7)</sup> oktaedrisch konfigurierte Komplexotyp (Abbild. 2) mit *all-cis*-Stellung der drei CO-Gruppen und der beiden Liganden (Punktgruppen C<sub>s</sub> und C<sub>1</sub>) vor. Im Komplex **15** mit 1,2-Bis-äthylmercapto-

Tab. 1.  $\nu$ CO-Absorptionsbanden der Rheniumtetracarbonyl-Komplexe

	Verbindung org. Ligand	$\text{cm}^{-1}$	Lösungs- mittel
4	$(\text{CO})_4\text{Re}(\text{Cl})\text{S}(\text{NH}_2)\text{CC}_6\text{H}_5$ Thiobenzamid	2111 m 2008 ss 1996 ss 1941 ss	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
5	$(\text{CO})_4\text{ReHN}(\text{S})\text{CC}_6\text{H}_5$ Thiobenzamid	2115 m 2016 ss 1998 ss 1944 ss	$\text{CHCl}_3$
8	$(\text{CO})_4\text{ReHN}(\text{S})\text{C}-\text{C}(\text{S})\text{NHRe}(\text{CO})_4$ Dithiooxamid	2128 m 2022 ss 1976 s 1908 ss	fest KBr
9	$(\text{CO})_4\text{ReHN}(\text{S})\text{C}-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ Dithiooxamid	2087 m 2020 ss 1976 ss 1908 ss	fest KBr
11	$(\text{CO})_4\text{ReS}_2\text{CC}_6\text{H}_5$ Dithiobenzoessäure	2108 s (m) 2011 ss 2000 ss (s) 1962 ss	Hexan
10	$[(\text{CO})_4\text{ReSCOC}_6\text{H}_5]_2$ Monothiobenzoessäure	2103 s 2023 ss 1996 ss 1958 ss	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
23	$[(\text{CO})_4\text{ReSCH}_2\text{CO}_2\text{H}]_2$ Thioglykolsäure	2094 s 2011 ss 1995 ss 1951 ss	THF komp.
25	$[(\text{CO})_4\text{ReSCH}_2\text{CO}_2]_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ Thioglykolsäure-Salz	2093 s 1995 ss (br) 1945 ss	fest KBr
27	$[(\text{CO})_4\text{ReSCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ Thioglykolsäure-äthylester	2094 s 2016 ss 1990 ss 1942 ss	fest KBr

äthan sowie in **20**, **21** ist diese *cis*-Stellung der beiden Donoratome des Liganden erzwungen. Es treten die dafür geforderten drei  $\nu$ CO-Banden etwa gleicher Intensität auf. Die beiden längerwelligen Absorptionen spalten meist nur schwach auf, so daß z. T. lediglich eine breitere Bande mit Schulter zu beobachten ist (Pseudo- $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie). Diese würde bei einer Verbindung des Typs  $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$  mit drei gleichen Liganden L und  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie ( $\text{A}_1 + \text{E}$ ) die entartete Schwingung E darstellen (Tab. 2).

Die *zweikernigen schwefelverbrückten Tricarbonyl-Chelate* zeigen im  $\nu$ CO-Bereich ähnliche Spektren wie die einkernigen Komplexe. Für eine Struktur mit „*cis*“-Stellung der Liganden (Abbild. 3b), die schon aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist, sind fünf  $\nu$ CO-Banden zu erwarten, für einen Aufbau gemäß Abbild. 3c) drei Banden



Tab. 2.  $\nu$ CO-Absorptionsbanden der monomeren Rheniumtricarbonyl-Komplexe

	Verbindung org. Ligand	$\text{cm}^{-1}$	Lösungs- mittel
1	$(\text{CO})_3\text{Re}(\text{Cl})[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2$ Thioharnstoff	2023 s <sup>10)</sup> 1914 ss	THF komp.
2	$(\text{CO})_3\text{Re}(\text{Cl})[\text{S}(\text{H}_2\text{N})\text{CCH}_3]_2$ Thioacetamid	2026 s <sup>10)</sup> 1919 ss 1914 ss	THF komp.
3	$(\text{CO})_3\text{Re}(\text{Cl})[\text{S}(\text{H}_2\text{N})\text{CC}_6\text{H}_5]_2$ Thiobenzamid	2028 ss 1928 ss 1907 ss	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
15	$(\text{CO})_3\text{Re}(\text{Cl})[(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4]$ 1.2-Bis-äthylmercapto-äthan	2020 ss 1905 ss (br)	fest KBr
20a	$(\text{CO})_3\text{ReOC}(\text{HS})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ Thiosalicylsäure, THF	2016 ss 1913 ss 1908 ss 2016 ss 1919 ss 1889 ss 2009 ss 1898 ss (br)	THF komp.   fest KBr   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
20b	$(\text{CO})_3\text{ReOC}(\text{HS})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Thiosalicylsäure, Äther	2018 ss 1913 ss (br) 1906	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
21	$[(\text{CO})_3\text{ReOC}(\text{S})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8] \cdot [\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ Thiosalicylsäure-Salz, THF	2000 ss 1880 ss (br) 1997 ss 1880 ss 1874 ss (br)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fest KBr

Der Komplexotyp Abbild. 3a) entspricht im Prinzip den früher erhaltenen halogen-<sup>7)</sup> bzw. schwefel- und selenverbrückten<sup>19)</sup> substituierten Verbindungen  $[\text{M}(\text{CO})_3\text{XL}]_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ;  $\text{X} = \text{Halogen}, \text{SR}, \text{SeR}$ ;  $\text{L} = \text{SR}_2, \text{SeR}_2, \text{THF}, \text{PR}_3$  usw.), wenn die beiden Donoratome des bifunktionellen Liganden als getrennt betrachtet werden. Gehören D und S demselben chelatbildenden Liganden an, so wird eine Erniedrigung der Gesamtsymmetrie bewirkt ( $\text{C}_{2h} \rightarrow \text{C}_i$ ). Diese tritt bei kleinen Liganden im Spektrum nicht in Erscheinung, kann sich jedoch offensichtlich bei größeren Chelatbildnern durch Aktivierung einer weiteren Bande äußern. So wird bei der Verbindung **18** mit *o*-Amino-thiophenol im Gegensatz zum Cysteamin-Komplex **17** eine kurzwellige, ziemlich schwache vierte Bande beobachtet (Tab. 3). Diese neue Absorption ist auch bei den Komplexen **16** mit Dimercapto-toluol (vgl. l. c.<sup>10)</sup>) und **19** mit Mercaptobenzothiazol noch wenig intensiv. Beim Derivat **12** mit Perthiobenzoessäure wird eine bemerkenswerte *Abhängigkeit der Intensität* dieser Schwingung vom Lösungsmittel festgestellt. In Chloroform erreicht sie als scharfe Absorption fast die Stärke der

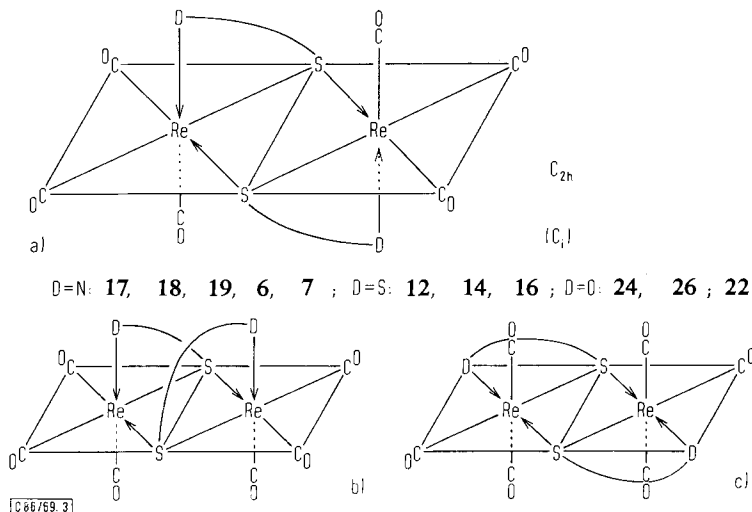
<sup>19)</sup> E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse und G. V. Hutson J. chem. Soc. [London] A **1968**, 687.

Tab. 3.  $\nu$ CO-Absorptionsbanden der zweikernigen Tricarbonyl-Chelatkomplexe

	Verbindung org. Ligand	$\text{cm}^{-1}$	Lösungs- mittel
17	$[(\text{CO})_3\text{ReS}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_4]_2$ Cysteamin	2003 ss 1892 ss (br)	THF komp.
18	$[(\text{CO})_3\text{ReS}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2$ <i>o</i> -Amino-thiophenol	2033 ww 2013 ss 1910 ss 1898 ss	THF komp.
19	$[(\text{CO})_3\text{ReSNCSC}_6\text{H}_4]_2$ 2-Mercapto-benzothiazol	2041 m 2027 ss 1936 sh 1921 ss (br)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
6	$[(\text{CO})_3\text{ReHN}(\text{S})\text{C}-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]_2$ Dithiooxamid	2023 ss 1927 ss 1898 ss	THF komp.
7	$[(\text{CO})_3\text{ReHN}(\text{S})\text{C}-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2]_2$ Dithiooxamid	2030 ss 1938 1922 ss (br)	fest KBr
12	$[(\text{CO})_3\text{ReS}-\text{S}(\text{S})\text{CC}_6\text{H}_5]_2$ Perthiobenzoessäure	2044 w (sh) 2024 ss 1924 ssh 1917 ss	THF komp.
		2045 m 2026 ss 1927 ss (br)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
		2046 m 2030 ss 1944 ss 1936 ss	Hexan
		2048 s 2027 ss 1942 1935 ss (br)	$\text{CHCl}_3$
14	$[(\text{CO})_3\text{ReS}(\text{SH})\text{C}_2\text{H}_4]_2$ Äthandithiol-(1.2)	2019 ss <sup>10)</sup> 1921 ss	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
		2012 ss <sup>10)</sup> 1991 m 1911 ss	THF komp.
16	$[(\text{CO})_3\text{ReS}(\text{SH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3]_2$ 3,4-Dimercapto-toluol	2044 w 2025 ss 1925 ss (br)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
22	$[(\text{CO})_3\text{ReOC}(\text{SH})\text{C}_6\text{H}_4]_2$ Thiosalicylsäure	2018 ss 1908 ss (br)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
24	$[(\text{CO})_3\text{ReSCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ Thioglykolsäureester	2018 ss 1909 ss (br)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
26	$[(\text{CO})_3\text{ReSCH}_2\text{CO}_2]_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ Thioglykolsäure-Salz	1990 ss 1868 ss (br)	fest KBr

übrigen Banden, während sie in Methylchlorid und Hexan mit mittlerer Intensität, in Tetrahydrofuran nur noch als schwache Schulter auftritt. (Möglicherweise werden auch hier die Schwefelbrücken geöffnet und Lösungsmittel angelagert.)

Im Festzustand (KBr) ist diese kurzwellige  $\nu\text{CO}$ -Schwingung in keinem Fall zu beobachten.



Abbild. 3. Strukturmodelle der zweikernigen Tricarbonyl-Chelatkomplexe

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

### Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen mit den analysenreinen Ausgangssubstanzen wurden wie üblich unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Die Bestimmung des Rheniums erfolgte durch Röntgenfluoreszenz-Analyse in Lösung<sup>20</sup>, z. T. nach einem modifizierten Verfahren (John<sup>5</sup>).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*<sup>\*)</sup>: Ca. 0.5 g  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  werden mit der äquimolaren Menge bzw. mit einem Überschuß des Liganden in etwa 20 ccm Lösungsmittel (meist Benzol oder Äthanol) versetzt und unter magnetischem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Dabei löst sich das Rheniumcarbonylchlorid allmählich auf. (Das freiwerdende Gas wurde zur qualitativen Prüfung in ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, wobei CO durch Silberabscheidung, HCl nach dem Ansäuern als AgCl nachgewiesen wurden.) 1 Stde. nach Beendigung der Gasentwicklung wird der oft schon ausgefallene Niederschlag abgesaugt, gewaschen und, soweit möglich, umkristallisiert bzw. die noch heiße Lösung filtriert (G 4) und i. Vak. eingeengt. Kristallbildung tritt häufig erst beim stärkeren Abkühlen oder bei Zugabe eines anderen Lösungsmittels (meist Petroläther oder Pentan) ein. Die Verbindungen werden mehrmals umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Aus den Mutterlauge werden in einigen Fällen durch Kristallisation oder Chromatographie weitere (teils nicht identifizierte) Substanzen erhalten (Tab. 4).

<sup>\*)</sup> Nähere Einzelheiten: W. Rohm, Dissertat., Techn. Hochschule München 1968.

<sup>20)</sup> F. Lux, F. Ammentorp-Schmidt und W. Opavsky, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 171 (1965).



Tab. 4. Eigenschaften und Analysen der beschriebenen Komplexe

	Verbindung Ligand	Aussehen	Zers. ab	Mol.-Gew.	Re	C	H	N	Bemerkung
1	$(\text{CO})_5\text{Re}(\text{Cl})\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2$ Thioharnstoff	farbl. würfelförm. u. oktaedr. Krist.	183°*	457.8	Ber. 40.6 Gef. 40.3	13.1 13.3	1.8 1.8	12.2 12.1	10)
2	$(\text{CO})_5\text{Re}(\text{Cl})\{\text{S}(\text{NH}_2)\text{CCH}_3\}_2$ Thioacetamid	blaugelbe Nadeln	161°	455.8	Ber. 41.0 Gef. 40.3	18.0 17.3	2.1 2.1	6.1 5.9	Lösung luftempfindlich 10)
3	$(\text{CO})_5\text{Re}(\text{Cl})\{\text{S}(\text{NH}_2)\text{CC}_6\text{H}_5\}_2$ Thiobenzamid	gelbe Kristalle	176°	579.8	Ber. 32.2 Gef. 32.3	35.2 34.8	2.4 2.4	4.8 4.5	bei mol. Ansatz
4	$(\text{CO})_5\text{Re}(\text{Cl})\{\text{S}(\text{NH}_2)\text{CC}_6\text{H}_5\}$ Thiobenzamid	blaugelbe Nadeln	129°*	470.8	Ber. 39.6 Gef. 39.9	28.1 28.2	1.5 1.6	3.0 3.0	s. Text
5	$(\text{CO})_5\text{ReNH}(\text{S})\text{CC}_6\text{H}_5$ Thiobenzamid	gelbe Kristalle	—	434.3	Ber. 42.9 Gef. 41.9	—	—	—	
6	$[(\text{CO})_5\text{ReHN}(\text{S})\text{C}(\text{S})\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HCl}]_2$ Dithioacetamid-hydrochlorid	dunkelrote, fast schwarze nadeelförm. Kristalle	300°	851.6	Ber. 43.8 Gef. 43.4	14.1 14.5	0.9 1.0	6.6 6.8	
10	$[(\text{CO})_5\text{ReSCOC}_6\text{H}_5]_2$ Monothiobenzoesäure	farbl. klare Kristalle	165°	870.6	Ber. 42.7 Gef. 42.1	30.3 30.3	1.1 1.1	—	
11	$(\text{CO})_5\text{ReS}_2\text{CC}_6\text{H}_5$ Dithiobenzoesäure	rotorangefarbene Nadeln, nach Sublimation karminrote Kristalle	153°*	451.3	Ber. 41.3 Gef. 41.7	29.3 29.3	1.1 1.1	—	subl. i. Hochvak. ab 90°
12	$(\text{CO})_5\text{ReS}(\text{S})\text{C}_6\text{H}_5$ Perthiobenzoesäure	dunkelrote feine Nadeln	250°	910.6	Ber. 40.9 Gef. 41.1	26.3 26.3	1.1 1.2	S 21.1 21.2	Lösung luftempfindlich 10)
14	$(\text{CO})_5\text{ReS}(\text{SH})\text{C}_2\text{H}_4$ Äthandithio(1,2)	farbl. feine Nadeln	213°	726.6	Ber. 51.3 Gef. 51.6	16.6 16.7	1.4 1.5	—	ger. Untersch. d. Lig.
15	$(\text{CO})_5\text{Re}(\text{Cl})[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_4]$ 1,2-Bis-äthylmercapto-athan	weiße Kristalle	116°*	456.8	Ber. 40.8 Gef. 40.2	23.6 23.6	3.0 3.0	—	
16	$(\text{CO})_5\text{ReS}(\text{SH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 3,4-Dimercapto-toluol	feinkrist. weißes Pulver	190°	850.6	Ber. 43.8 Gef. 44.3	28.2 28.5	1.7 1.8	—	
17	$(\text{CO})_5\text{ReS}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_4$ Cysteamin	farbl. verfilzte Nadelchen	270°	692.6	Ber. 53.9 Gef. 53.8	17.3 17.5	1.7 1.8	4.0 4.0	
18	$(\text{CO})_5\text{ReS}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ o-Amino-thiophenol	feine weiße Nadeln	255°	788.6	Ber. 47.3 Gef. 47.1	27.4 27.6	1.5 1.5	3.8 3.8	
19	$(\text{CO})_5\text{ReSNCSC}_6\text{H}_4$ 2-Mercapto-benzothiazol	hellgelbes feinkrist. Pulver	270°	872.6	Ber. — Gef. —	27.5 27.5	0.9 0.9	3.2 3.3	mol. Ansatz
20a	$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{SH})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$ Thioallylsäure, THF	große zitronengelbe Rhomben	240°	495.3	Ber. 37.7 Gef. 38.0	33.9 33.8	2.6 2.7	—	
20b	$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{SH})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Thioallylsäure, Äther	hellgelbe klare Kristalle	240°	497.3	Ber. 37.5 Gef. 37.9	33.7 33.7	3.0 3.0	—	
21	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{1-}\text{Salz}$ von 20a	gelbstichiges krist. Pulver	—	877.2	Ber. 21.2 Gef. 21.0	—	—	—	
22	$[(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{SH})\text{C}_6\text{H}_4]_2$ Thioallylsäure	hellgelbes Pulver	250°	846.6	Ber. 44.1 Gef. 43.9	28.4 29.0	1.2 1.5	—	s. Text
23	$[(\text{CO})_5\text{ReSCH}_2\text{CO}_2\text{H}]_2$ Thioglykolsäure	feinkrist. Pulver	—	778.6	Ber. — Gef. —	18.5 19.2	0.8 1.0	—	
24	$[(\text{CO})_5\text{ReSCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ Thioglykolsäureester	weiße nadeelförm. Kristalle	169°*	778.6	Ber. 47.8 Gef. 47.5	21.6 21.6	1.8 1.8	—	
26	$[(\text{CO})_5\text{ReSCH}_2\text{CO}_2]_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ Thioglykolsäure-Salz	weiße Kristalle	—	—	Ber. — Gef. —	46.7 46.2	3.0 3.0	—	

\*) Schmp.