

Winfried Ehrl und Heinrich Vahrenkamp

Metallorganische Lewis-Basen, VII¹⁾

Schwefelverbrückte Zweikernkomplexe

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. Dezember 1971)

Die Metall-Carbonyl-Zweikernkomplexe mit einfacher Mercapto-Brücke $M-SCH_3-M'$ [$M = C_5H_5(CO)_2Fe, C_5H_5(CO)_3Mo, C_5H_5(CO)_3W, (C_6H_5)_3P \cdot Au$; $M' = Cr(CO)_5, W(CO)_5, Mn(CO)_2C_5H_5$] können a) aus den freien metallorganischen Lewis-Basen $M-SCH_3$ und dem Metallcarbonyl M' , b) aus den Mercaptostannan-Derivaten $(CH_3)_3Sn-SCH_3-M'$ und den Halogeniden $M-Cl$ gewonnen werden. Sie sind tief farbig, kristallin und weitgehend luftstabil. Einsatz anderer Gruppen M und M' führt nicht zu Komplexen dieses Typs, sondern unter Disproportionierung zu homonuclearen schwefelverbrückten Zweikernkomplexen. Versuche, durch Pyrolyse der Komplexe $M-SCH_3-M'$ zu höher aggregierten Spezies zu gelangen, ergaben außer einfachen Komplexen bis jetzt keine identifizierbaren Produkte.

Organometallic Lewis Bases, VII¹⁾

Sulfur Bridged Dinuclear Complexes

The dinuclear metal carbonyl complexes with a single methylthio bridge $M-SCH_3-M'$ [$M = C_5H_5(CO)_2Fe, C_5H_5(CO)_3Mo, C_5H_5(CO)_3W, (C_6H_5)_3P \cdot Au$; $M' = Cr(CO)_5, W(CO)_5, Mn(CO)_2C_5H_5$] can be prepared a) from the free organometallic Lewis bases $M-SCH_3$ and the metal carbonyl M' , b) from the methylthiostannane derivatives $(CH_3)_3Sn-SCH_3-M'$ and the halides $M-Cl$. They are deeply coloured, crystalline, and mostly air stable. The use of other groups M and M' does not yield complexes of this type, but leads to disproportionation and formation of homodinuclear sulfur bridged complexes. Attempted pyrolysis of the complexes $M-SCH_3-M'$ in order to obtain higher aggregated species so far gave no identifiable products except for simpler complexes.

In mehrkernigen schwefelverbrückten Übergangsmetallkomplexen kann ein Schwefelatom bis zu sechs und eine Mercapto-Gruppe bis zu fünf Valenzelektronen zur Bindungsbetätigung mit den Metallatomen heranziehen²⁾. Dabei wird ein drastischer Einfluß dieser Elektronen auf die Metall-Metall-Bindungen innerhalb der Komplexe beobachtet³⁾. Das Studium solcher Verbindungen verspricht deshalb nicht nur neue präparative und strukturchemische Erkenntnisse, sondern läßt auch Aufschlüsse über das Wesen der metallischen Bindung und ihre Beeinflussbarkeit durch Liganden erwarten.

¹⁾ VI. Mittel.: W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 104, 3261 (1971).

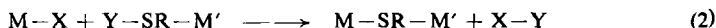
²⁾ E. W. Abel und B. C. Crosse, Organometal. Chem. Reviews [Amsterdam] 2, 454 (1967).

³⁾ H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 90, 3272 (1968).

Nur in Ausnahmefällen ist bis jetzt eine gezielte Synthese mehrkerniger schwefelverbrückter Komplexe gelungen⁴⁾. Das Problem liegt darin, daß die Zwischenstufen der unübersichtlichen Reaktionsabläufe nicht bekannt sind. Ein Beitrag zur Auf-
findung dieser Zwischenstufen soll die vorliegende Arbeit sein.

Beim Aufbau der mehrkernigen Systeme kommt der hypothetischen Verbindung der allgemeinen Formulierung $M-SR-M$ ($M =$ Organometallgruppen) besondere Bedeutung zu. Ausgehend von dieser Zwischenstufe kann $M-M$ -Bindung eintreten, durch Hinzukommen eines weiteren Schwefelatoms kann man zu der Gruppe der Komplexe $[M-SR]_2$ ⁵⁾ gelangen, und durch Hinzukommen einer weiteren Organometallgruppe zu der Struktureinheit M_3SR ⁶⁾.

Stabile Verbindungen des Typs $M-SR-M'$ mit zwei verschiedenen Metallatomen erhält man auf zwei Wegen⁷⁾. Beim ersten (Gl. 1) geht man aus von der metallorganischen Lewis-Base $M-SR$, die eine koordinative Bindung zu dem zweiten Metallatom eingeht. Beim zweiten (Gl. 2) liegt im Ausgangskomplex die koordinative Bindung bereits vor, und durch doppelte Umsetzung mit einem funktionellen Derivat des zweiten Metalls wird die Brückenbindung geknüpft.



Es erschien möglich, nach Gl. (2) auch solche Zweikernkomplexe zu erhalten, deren freie metallorganische Lewis-Basen $M-SR$ instabil sind, wie es uns für analoge Komplexe mit Phosphor und Arsen als Brückenatomen gelang¹⁾. Reaktionen wie (1) und (2), in denen anstelle von M ein Hauptgruppenelementderivat eingesetzt wird, haben wir bereits beschrieben⁷⁾. Im folgenden wird über die Ergebnisse der schwefelverbrückten Übergangsmetall-Zweikernkomplexe berichtet.

Ausgangskomplexe $M-SR$ und $(CH_3)_3Sn-SR-M'$

Es sind nur wenige Übergangsmetall-mercaptide bekannt, die eine freie, unkoordinierte SR -Gruppe enthalten²⁾. Normalerweise ist die Basizität des Schwefels in solchen Verbindungen, etwa im $(CO)_5MnSR$ ⁸⁾, so groß, daß unter Abspaltung anderer Liganden Aggregation zu mehrkernigen Komplexen eintritt.

Von den Alkylmercapto-metall-carbonyl-Derivaten sind nur zwei Vertreter, nämlich $C_5H_5(CO)_2FeSR$ ⁹⁾ und $[(C_6H_5)_3P]_2(CO)RhSR$ ¹⁰⁾ beschrieben, und zwei weitere, $C_5H_5(CO)_3MoSR$ und $C_5H_5(CO)_3WSR$ wurden erwähnt¹¹⁾. Wir setzten die Eisen-, Molybdän- und Wolframverbindung als metallorganische Lewis-Basen in Reaktion (1)

⁴⁾ P. G. Vergamini, H. Vahrenkamp und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. **93**, 6326 (1971).

⁵⁾ P. M. Treichel, J. H. Morris und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] **1963**, 720.

⁶⁾ E. W. Abel, W. Harrison, R. A. N. McLean, W. C. Marsh und J. Trotter, Chem. Commun. **1970**, 1531.

⁷⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **103**, 3563 (1970).

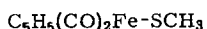
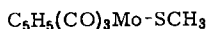
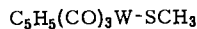
⁸⁾ A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] **A 1966**, 1143.

⁹⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **4**, 482 (1965).

¹⁰⁾ W. Hieber und K. Heinicke, Z. Naturforsch. **16b**, 554 (1961).

¹¹⁾ R. Havlin und G. R. Knox, Z. Naturforsch. **25b**, 1108 (1966).

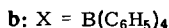
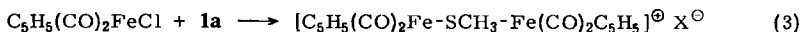
ein. Es erwies sich, daß die Darstellung dieser drei Mercaptide nach den angegebenen Verfahren^{9,11)} nur sehr mäßige Ausbeuten liefert. Erfolgreicher ist die bewährte Trialkylzinn-Methode^{7,12)}: Umsetzung der Chloride $C_5H_5(CO)_2FeCl$, $C_5H_5(CO)_3MoCl$ und $C_5H_5(CO)_3WCl$ mit stöchiometrischen Mengen $(CH_3)_3SnSCH_3$ ergibt die gewünschten Komplexe **1a**–**c** in akzeptablen Ausbeuten.

**1a****1b****1c**

Der Ablauf der Reaktionen kann bequem NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Molybdänverbindung **1b** zerfällt sehr schnell unter Bildung des Dimeren $[C_5H_5(CO)_2MoSCH_3]_2$ ⁵⁾. Die Menge des Monomeren **1b** erreicht etwa nach einem Tag Reaktionszeit ein Maximum, um dann unter CO-Entwicklung und teilweiser Ausfällung des Dimeren wieder abzunehmen. Eine Isolierung von **1b** ist nicht möglich, denn nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum entweicht aus dem Rückstand viel CO, und nach kurzer Zeit liegt nur mehr das Dimere vor.

Die größte Ausbeute der Wolframverbindung **1c** wird nach etwa zwei Wochen erreicht. Während dieser Zeit scheiden sich geringe Mengen eines Niederschlages ab, der wahrscheinlich das Dimere $[C_5H_5(CO)_2WSCH_3]_2$ ¹¹⁾ darstellt. **1c** kann im unverdünnten Zustand aufbewahrt werden, ist jedoch spektroskopisch nicht sauber. Das Gleiche ist der Fall, wenn es nach den Literaturangaben¹¹⁾ dargestellt wird. **1b** und **c** wurden jeweils in Form ihrer Reaktionslösungen weiterverarbeitet, wobei von einer Ausbeute von 50% ausgegangen wurde.

Die Bildung der Eisenverbindung **1a** dauert etwa vier Tage. Die Rohausbeute ist relativ hoch, denn in der Reaktionslösung lassen sich IR- und NMR-spektroskopisch nur geringe Mengen von Verunreinigungen nachweisen. In kristalliner Form wird **1a** mit 25% Ausbeute isoliert. Bei der Reaktion wird in geringer Menge ein roter kristalliner Niederschlag gebildet, der sich als das Dieisen-Sulfoniumsalz **2a** erweist. In größerer Ausbeute fällt dieses Salz bei der Umsetzung von **1a** mit $C_5H_5(CO)_2FeCl$ nach Gl. (3) an, die auch als Nebenreaktion bei der Darstellung von **1a** anzunehmen ist.



2a ist luftempfindlich und färbt sich am Licht schwarz. Das Mössbauer-Spektrum der Verbindung beweist die Äquivalenz der beiden Eisenatome¹³⁾. In analysenreiner Form kann das Salz durch Fällung mit Natriumtetraphenylborat als **2b** gewonnen werden. Es ordnet sich damit als bisher unbekanntes Glied zwischen die isoelektronischen Dieisen-Kationen mit Phosphor¹⁴⁾ und Chlor¹⁵⁾ als Brückenatomen ein.

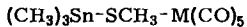
¹²⁾ E. W. Abel und D. A. Armitage, *Advances in Organometallic Chemistry* **5**, 1 (1967).

¹³⁾ Wir danken Prof. R. H. Herber von der Rutgers University, New Jersey, USA, für die Aufnahme des Spektrums.

¹⁴⁾ R. G. Hayter und L. F. Williams, *Inorg. Chem.* **3**, 613 (1964).

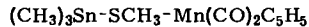
¹⁵⁾ E. O. Fischer und E. Moser, *Z. anorg. allg. Chem.* **342**, 156 (1966).

Die Zinn-Schwefel-Bindung erwies sich auch als geeignete funktionelle S—Y-Bindung für Reaktionen nach Gl. (2), denn sie reagiert mit praktisch allen elementarorganischen Halogeniden⁷⁾. Als Ausgangskomplexe für Gl. (2) kommen deshalb die Mercaptostannan-Übergangsmetallkomplexe $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{SR}-\text{M}'$ in Frage. Von den Ausgangskomplexen dieses Typs haben wir die Chromverbindung **3a** bereits beschrieben⁷⁾. Analog konnten auch die Wolfram- und Manganverbindungen **3b** und **c** gewonnen werden.



3a: M = Cr

b: M = W



3c

Alle drei entstehen nach dem indirekten photochemischen Verfahren in Tetrahydrofuran. Während **3a** und **b** gelbe, kristalline, oxydationsstabile Festkörper sind, ist die Manganverbindung **3c** eine zersetzliche, äußerst luftempfindliche, ölige braune Flüssigkeit, die nicht in analysenreiner Form gewonnen werden konnte. Ihre Spektren und Reaktionen beweisen jedoch ihre Zusammensetzung.

Versuche, auch von anderen Metallcarbonylen die Zinnmercaptid-Derivate darzustellen, scheiterten. Das ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß auch nur von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{C}_5\text{H}_5$ Dialkylsulfid-Derivate gewonnen werden konnten^{16,17)}, während für die Derivate von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ^{16,18)}, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ¹⁶⁾ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ¹⁸⁾ nur Indizien für die Existenz in Lösung vorliegen. Wir machten erfolglose Umsetzungen mit $\text{V}(\text{CO})_4\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Bei der UV-Bestrahlung von $\text{V}(\text{CO})_4\text{C}_5\text{H}_5$ in Gegenwart von $(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_3$ treten zwar nach kurzer Zeit im IR-Spektrum Banden auf, die dem Produkt $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{V}-\text{SCH}_3-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ zuzuordnen sind. Mit zunehmender Reaktionsdauer verschwindet dieses Produkt jedoch ebenso wie das Ausgangsmaterial. Ohne daß alles Zinnmercaptid verbraucht wird, bildet sich ein schwarzer unlöslicher Niederschlag unbekannter Zusammensetzung.

Die Bestrahlung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Gegenwart von $(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_3$ liefert in mäßiger Ausbeute ein Produkt, dessen Spektren auf die Verbindung $(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{SCH}_3-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ passen. Gleichzeitig ist noch viel $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und eine Tetracarbonylmolybdänverbindung vorhanden. In Lösung tritt in kurzer Zeit Zersetzung ein, wobei $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und schwarze Niederschläge entstehen. Eine Umsetzung des vermeintlichen $(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{SCH}_3-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$ lieferte keine identifizierbaren Produkte. Analoge Beobachtungen wie beim $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden gemacht, wenn man $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\text{CH}_3\text{SSn}(\text{CH}_3)_3$ in Äther kocht. Das gewünschte Produkt $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{SCH}_3-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ist nur kurzzeitig an Hand des IR-Spektrums nachweisbar, während CO entweicht und viel kolloides Nickel gebildet wird.

Die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_3$ verläuft ohne Ausscheidung schwarzer Niederschläge. Als unmittelbare Reaktionsprodukte sind $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[(\text{CO})_3\text{FeSCH}_3]_2$ ¹⁹⁾ und eine unbekannte Eisen-Zinn-Verbindung nachweisbar. Diese

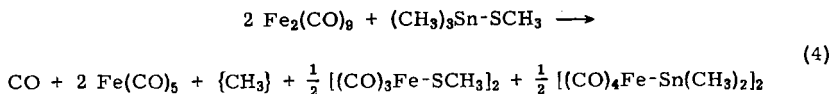
¹⁶⁾ W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und G. Popp, Chem. Ber. **98**, 2248 (1965).

¹⁷⁾ W. Strohmeier und J. F. Guttenberger, Chem. Ber. **97**, 1871 (1964).

¹⁸⁾ G. Bouquet und M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **1962**, 433.

¹⁹⁾ R. B. King, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2460 (1962).

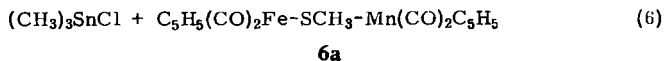
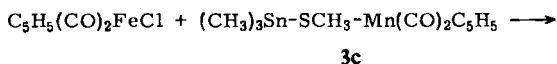
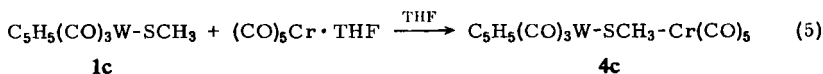
verwandelt sich beim Aufbewahren langsam in $[(\text{CO})_4\text{FeSn}(\text{CH}_3)_2]_2$ ²⁰. Letzteres kann durch Kristallisation, $[(\text{CO})_3\text{FeSCH}_3]_2$ durch Sublimation und Kristallisation rein gewonnen werden. Die Gesamtreaktion verläuft demnach wie (4), wobei über den Verbleib der einen Methylgruppe vom Zinn Unklarheit herrscht.



Reaktion (4) verdeutlicht die vielen Ausweichmöglichkeiten, die die Synthese der Mercaptostannan-Übergangsmetallkomplexe bietet. Die stabilen Vertreter **3a–c** sind demnach eher als Ausnahmen in dem komplizierten Reaktionssystem anzusehen.

Zweikernkomplexe M—SR—M'

Mit den so gewonnenen reaktiven einkernigen Komplexen **1** und **3**, die bereits das Schwefelatom der Brücke enthalten, können die zweikernigen Komplexe der allgemeinen Formulierung M—SR—M' aufgebaut werden. Für Umsetzungen nach Gl. (1) muß man ein geeignetes Metallcarbonyl mit den metallorganischen Lewis-Basen **1** zur Reaktion bringen. Nach Gl. (2) werden Organometallhalogenide mit den Mercaptostannan-Komplexen **3** umgesetzt. Als Beispiel für den Reaktionstyp (1) dient Gl. (5), als Beispiel für Typ (2) die Gl. (6):



Da auf beiden Wegen zur Einführung des Schwefelatoms das Zinnmercaptid eingesetzt wird, gehen beide Synthesen auf den Einsatz eines Metallcarbonyls und eines Organometallhalogenids zurück. Für den Aufbau mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WCl}$ ist dabei Methode (1) günstiger, da es mit den Komplexen **3** nur sehr langsam reagiert. Für den Aufbau mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}$ ist dagegen Methode (2) vorzuziehen, da sich das freie Mercaptid **1b** zu schnell zersetzt. Für $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$ ergeben beide Wege vergleichbare Ausbeuten, doch macht die verlustreiche Reinisolierung von **1a** die Methode (2) günstiger. Gleiches gilt für die Derivate von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{AuCl}$. In Tab. 1, die die Eigenschaften der dargestellten Komplexe zusammenfaßt, ist angegeben, welcher der beiden Synthesewege verwirklicht wurde.

Die Ausbeuten der Komplexe sind relativ niedrig, da zum Teil aufwendige Reinigungsoperationen nötig sind. Insbesondere bei den Derivaten von **1b** und **c** war eine chromatographische Reinigung nicht zu umgehen. Die bis auf die Goldverbindungen

²⁰ R. B. King und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3833 (1960); J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 264.

tiefenfarbigen Komplexe sind bis zu ihren Schmelzpunkten von etwa 100° thermisch stabil. Damit übertreffen sie die analogen Dialkylsulfid-Komplexe der Metallcarbonyle wie auch die Zinnmercaptid-Derivate **3**. Die Chrom- und Wolframverbindungen **4** und **5** sind im festen Zustand luftstabil, die Manganverbindungen **6** sind rein nur kurzzeitig an der Luft zu handhaben und werden in Lösung durch Sauerstoff augenblicklich unter anfänglicher Violettfröbung zersetzt. Die Farbe einiger der Komplexe, die in Tab. 1 für den festen Zustand angegeben ist, ist lösungsmittelabhängig. So löst sich **5b** in Benzol und Toluol grün, in Heptan und Cyclohexan braun. Das Gleiche gilt für das im festen Zustand braune **6c**. Die Komplexe sind in gesättigten Kohlenwasserstoffen mäßig, sonst gut löslich.

Tab. 1. Die dargestellten Zweikernkomplexe $M-SCH_3-M'$

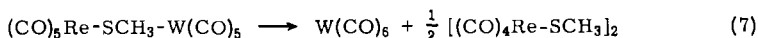
	M	M'	dargest. nach Methode	Farbe	Ausb. %	Schmp.
4a ⁷⁾	$C_5H_5(CO)_2Fe$	$Cr(CO)_5$	(2)	rotbraun	89	82°
b	$C_5H_5(CO)_3Mo$	$Cr(CO)_5$	(2)	rotbraun	17	85–87°
c	$C_5H_5(CO)_3W$	$Cr(CO)_5$	(1)	orange	21	100–101°
d ⁷⁾	$(C_6H_5)_3P \cdot Au$	$Cr(CO)_5$	(2)	gelb	90	110°
5a	$C_5H_5(CO)_2Fe$	$W(CO)_5$	(2)	purpur	59	92°
b	$C_5H_5(CO)_3Mo$	$W(CO)_5$	(2)	dunkelgrün	28	103–104°
c	$C_5H_5(CO)_3W$	$W(CO)_5$	(1)	dunkelrot	22	134–136°
d	$(C_6H_5)_3P \cdot Au$	$W(CO)_5$	(2)	gelb	89	a)
6a	$C_5H_5(CO)_2Fe$	$Mn(CO)_2C_5H_5$	(2)	dunkelgrün	70	88°
b	$C_5H_5(CO)_3Mo$	$Mn(CO)_2C_5H_5$	(2)	dunkelbraun	9	105–106°
c	$C_5H_5(CO)_3W$	$Mn(CO)_2C_5H_5$	(2)	dunkelbraun	12	112°
d	$(C_6H_5)_3P \cdot Au$	$Mn(CO)_2C_5H_5$	(2)	gelbbraun	12	81–84°

a) Ab 114° Schwarzfröbung ohne Schmelzen.

Versuche, durch Einsatz weiterer Organo-Übergangsmetallhalogenide in Reaktion (2) weitere schwefelverbrückte Komplexe herzustellen, schlugen fehl. Komplexe des Typs $M-SR-M'$ sind nur von solchen Organometallgruppen M zu erhalten, die auch die freien metallorganischen Lewis-Basen $M-SR$ bilden. Damit ist der Zahl solcher Komplexe sowohl auf der Seite des Metalls M als auch auf der Seite des Metalls M' eine Grenze gesetzt, die durch die Stabilität bereits bekannter einfacherer analoger Komplexe gegeben ist. Die Schwefelkomplexe schließen sich nicht den Phosphor- und Arsenkomplexen an, die auch stabile Derivate von instabilen freien Lewis-Basen, z. B. von $(CO)_5Mn-As(CH_3)_2$, bilden¹⁾.

Über die erfolglosen Versuche zur Darstellung von $(CO)_5Mn-SCH_3-Cr(CO)_5$ und $(CO)_5Re-SCH_3-Cr(CO)_5$ haben wir bereits berichtet⁷⁾. Analoge Beobachtungen wie dort werden auch bei den Umsetzungen von **3b** mit $(CO)_5MnBr$ und $(CO)_5ReCl$ gemacht. In jedem Falle läuft zwar die doppelte Umsetzung unter Bildung von $(CH_3)_3SnCl$ ab, doch werden nur die Produkte einer CO-Übertragung, nämlich Metallhexacarbonyl und dimeres Tetracarbonylmetall-methylmercaptid isoliert. Allein für die Umsetzung von **3b** mit $(CO)_5ReCl$ kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen darauf geschlossen werden, daß in Lösung $(CO)_5Re-SCH_3-W(CO)_5$

vorliegt, welches sich an Hand seiner IR- und NMR-Spektren zu erkennen gibt. Isoliert werden auch hier nur die Produkte der typischen Zersetzungsreaktion (7):



Die Pyrolyse der stabilen Komplexe **4** und **5** mit dem Ziel eines Aufbaues von stärker aggregierten Systemen verläuft ähnlich wie Reaktion (7). Nach Erhitzen im festen Zustand oder Kochen in Lösung werden Metallhexacarbonyl sowie unsaubere Mercaptoderivate des anderen Metalls gebildet. Bei der Pyrolyse der Manganderivate **6** wird kein Cyclopentadienylmangantricarbonyl gebildet, sondern beide Metalle von **6b** und **c** finden sich in schwarzen, unlöslichen Niederschlägen, die nach Aussage der IR-Spektren noch C_5H_5 , SCH_3 und CO enthalten. Die Analysen dieser Niederschläge sind nicht mit einfachen Formeln zu vereinbaren. Sie lassen nur erkennen, daß neben CO auch noch Cyclopentadienylgruppen abgespalten werden. Die Hypothese, daß die Komplexe M-SR-M' Vorstufen von höhermolekularen Gebilden sind, findet sich somit zwar bestätigt, doch sind die isolierten Folgeprodukte bis jetzt entweder recht einfach oder zu kompliziert und möglicherweise unsauber.

Strukturelle Aspekte

Die Tabellen 2 und 3 geben die IR- und NMR-Spektren der Ausgangskomplexe **1** und **3**. Obwohl alle Komplexe **1** schon beschrieben sind, liegen spektrale Daten nur für **1a**⁹⁾ vor. Sie stimmen etwa mit unseren Werten überein. In den Spektren von **1** und **3** tritt jeweils die erwartete Zahl von CO -Valenzschwingungen bzw. NMR-Signalen in der erwarteten Lage auf.

Tab. 2. IR- und NMR-Spektren der Komplexe **1**

Verb.	CO-Valenzschwingungen [cm^{-1}]		NMR-Spektrum [ppm] $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ $\delta(\text{SCH}_3)$	
	1a	2030 st	1992 st	-4.13
b	2032 st	1956 sst	-4.74	-1.95
c	2030 st	1940 sst	-4.70	-1.94

Tab. 3. IR- und NMR-Spektren der Komplexe **3**

Verb.	CO-Valenzschwingungen [cm^{-1}]	NMR-Spektrum [ppm] ^{a)} in Klammern $J(^{117,119}\text{Sn-H})$ [Hz]	
		3a ⁷⁾	2071 m, 1981 s, 1941 sst, 1935 sst, 1922 st
b	2082 m, 1979 s, 1939 sst, 1936 sst, 1922 st	-1.87 (22.8, 23.6)	-0.17 (53.4, 55.6)
c	1938 sst, 1863 sst	-1.70 (23.8, 24.6)	-0.35 (53.6, 55.9)

^{a)} Die Werte sind in der Reihenfolge $\delta(\text{SCH}_3)$, $\delta(\text{SnCH}_3)$ angegeben; für **3c** ist $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ -4.25 ppm.

Die NMR-Spektren der Zweikernkomplexe **4**, **5** und **6** (vgl. Tab. 4) belegen die Reinheit und die Zusammensetzung der Verbindungen. Die Cyclopentadienylsignale liegen für jedes Metall in einem charakteristischen Bereich, so daß die Zuordnung unschwer möglich wird. Die *S*-Methylsignale überstreichen dagegen den relativ großen Bereich von 1.5 ppm. Anders als in den Pentacarbonylchrom-Komplexen mit Hauptgruppenelementmercaptid-Liganden⁷⁾ besteht hier kein einfacher Zusammenhang

zwischen der Signallage des freien und komplexgebundenen Mercaptids. Bei den Verbindungen **4**, **5** und **6** treten bei der Komplexbildung sowohl positive als auch negative chemische Verschiebungen des SCH_3 -Signals auf. Der unregelmäßige Gang, besonders bei den Wolframverbindungen **5**, läßt zunächst keine eindeutige Erklärung der Signal-lagen zu.

Tab. 4. NMR-Spektren der Zweikernkomplexe $\text{M}-\text{SR}-\text{M}'$

Komplex	$\delta(\text{MC}_5\text{H}_5)$ [ppm]	$\delta(\text{M}'\text{C}_5\text{H}_5)$ [ppm]	$\delta(\text{SCH}_3)$ [ppm]
4a ⁷⁾	-4.02	—	-1.70
b	-4.45	—	-1.77
c	-4.55	—	-1.85
d ⁷⁾	—	—	-2.30
5a	-3.93	—	-1.96
b	-4.72	—	-2.74
c	-4.64	—	-2.22
d	—	—	-2.52
6a	-4.34	-4.17	-1.92
b	-4.85	-4.28, -4.12	-2.35, -1.94
c	-4.83	-4.30	-2.06
d	—	-4.12	-1.22

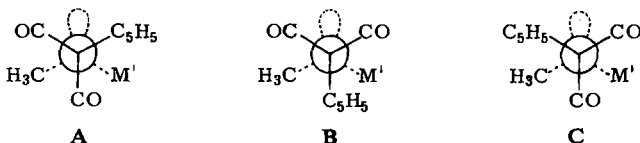
Tab. 5 enthält die aus den IR-Spektren entnommenen CO-Valenzschwingungen der Zweikernkomplexe **4**, **5** und **6**. Jeder der beteiligten Carbonylmetalteinheiten kommen ganz bestimmte Bandengruppen zu, so daß relativ eindeutige Zuordnungen möglich sind. Die Schwingungen der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -, $(\text{CO})_5\text{W}$ - und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten liegen durchweg in dem Erwartungsbereich und sind mit denen der Komplexe **3** vergleichbar. Die $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}$ -, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}$ - und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheiten der metallorganischen Lewis-Basen **1** werden durch die Koordination positiviert. Dieser Effekt hat normalerweise eine Erhöhung der zugehörigen CO-Valenzschwingungen zur Folge. Die Inspektion der Tabellen 2 und 5 zeigt, daß dies tatsächlich eintritt.

Tab. 5. CO-Valenzschwingungen der Zweikernkomplexe $\text{M}-\text{SCH}_3-\text{M}'$ [cm^{-1}]

	A_1 (2)	$(\text{CO})_5\text{Cr(W)}$ -Gruppe		A_1 (1)	$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo(W)}$ -Gruppe	$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Gruppe	$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Gruppe		
		B_1	E						
4a ⁷⁾	2065 m	1988 s	1935 } 1926 } st	1920 st			2041 st	2010 } 1998 } m	
b	2075 m	—	1937 sst	1920 st	2048 m	1973 sst			
c	2077 m	—	1948 sst	1920 st	2044 m	1960 sst			
d ⁷⁾	2060 m	1972 s	1925 sst	1905 s					
5a	2077 m	1961 s	1932 } 1925 } st	1914 st			2048 sst	2008 } 2001 } st	
b	2069 m	1985 m	1952 st	1901 s	2018 m	1976 sst			
c	2089 s	—	1942 sst	1919 st	2060 m	1968 sst			
d	2076 m	1968 s	1926 sst	1904 st					
6a						1947 } 1923 } 1914 } st	1858 } 1854 } 1830 } st	2047 } 2038 } st	1989 } 1971 } st
b					—	1960 st	1932 sst	1878 sst	
c					2037 m	1948 sst	1948 sst	1854 st	
d ^{a)}							1933 sst	1846 sst	

a) In CHCl_3 .

Das NMR-Spektrum von **6b** und die IR-Spektren von **4a**, **5a** und besonders **6a** zeigen mehr Banden als für die einfachen Carbonylkomplexe zu erwarten sind. Dies wird erklärlich durch die Tatsache, daß in allen Zweikernkomplexen das Schwefelatom ein optisch aktives Zentrum ist, welches vier verschiedene Substituenten (das freie Elektronenpaar, die Methylgruppe und die beiden Metallatome) trägt. Da in den Komplexen **4a**, **5a** und **6a** das Eisenatom und in den Komplexen **6** das Manganatom tetraedrisch koordiniert ist, sind in **4a**, **5a** und **6a** die Eisen-Schwefel-Einheit und in **6** die Mangan-Schwefel-Einheit vom Äthan-Typ. Die drei stabilen Konformationen dieser Einheiten in Newman-Projektion entlang der Metall-Schwefel-Bindung sind **A**, **B** und **C**.



Man erkennt, daß in allen drei Konformationen die beiden Carbonylgruppen bzw. der Cyclopentadienyl-Ligand verschiedene chemische Umgebung haben. Bei beschränkter Drehbarkeit um die Metall-Schwefel-Bindung, wie es für diese Komplexe zu erwarten ist, müssen sich deshalb die verschiedenen Konformeren durch ihre Spektren zu erkennen geben. Die erhöhte Linienzahl bestätigt dies. Im NMR-Spektrum, das erfahrungsgemäß nur relativ langsame Platzwechsel aufzulösen vermag, wird der Effekt nur für **6b** sichtbar. Im IR-Spektrum zeigen die Eisenverbindungen **4a**, **5a** und **6a** zwei, die Manganverbindung **6a** drei Konformere an, während sich bei den Manganverbindungen **6b–d** der Effekt durch die relativ große Breite der Mn–CO-Banden zu erkennen gibt. Ähnliche Konformationsunterschiede wurden an $C_5H_5(CO)_2Fe$ -Derivaten durch IR-Messungen nachgewiesen²¹⁾, während für $C_5H_5(CO)_2Fe-Sn(C_6H_5)_3$ zwei wiederum andere Konformere im Kristall gleichzeitig vorliegen²²⁾. Rotation der Pentacarbonylmetallgruppen der Komplexe **4** und **5** um die Metall-Schwefel-Bindung führt dagegen nicht zur Aufspaltung der IR-Banden, da die möglichen Konformeren identisch sind.

Die Geometrie der Komplexe **4**, **5** und **6** ist nicht nur durch die möglichen Konformationen bezüglich der Metall-Schwefel-Bindungen bestimmt, sondern auch durch die Tatsache, daß sich die Koordinationssphären der beiden Metallatome durchdringen. So kann man am Modell von **4a** sehen, daß bei freier Rotation der $(CO)_5Cr$ - und $C_5H_5(CO)_2Fe$ -Gruppen um die Metall-Schwefel-Bindungen der kürzeste intramolekulare O···O-Kontaktabstand zwischen Chrom- und Eisenatom den unrealistisch kurzen Wert von 1.3–1.5 Å haben kann. Damit sind auch durch die Abstoßungseffekte der Metall-Liganden die möglichen Konformationen der Zweikernkomplexe beeinflusst.

Der Eisen-Schwefel-Mangan-Komplex **6a** gehört zu den *pseudosymmetrischen Komplexen*¹⁾, da sich in ihm die beiden Metallatome nur um eine Ordnungszahl unterscheiden und in ihrer Koordination gleich sind. Die Pseudosymmetrie beruht

²¹⁾ N. Flitcroft, D. A. Harbourne, I. Paul, P. M. Tucker und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1130.

²²⁾ R. F. Bryan, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 192.

hier darauf, daß die formal kovalente Eisen-Schwefel-Bindung und die formal koordinative Mangan-Schwefel-Bindung spektroskopisch und kristallographisch kaum unterscheidbar sein werden; eine Annahme, die inzwischen durch die Kristallstrukturanalyse des verwandten pseudosymmetrischen Komplexes $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ^{1,23} experimentell belegt ist. Am Modell von **6a** läßt sich dementsprechend leicht eine Struktur verwirklichen, bei der die beiden Molekülhälften durch eine zwei-zählige Achse (durch das Schwefelatom und entlang der Winkelhalbierenden des $\text{Mn}-\text{S}-\text{Fe}$ -Winkels) ineinander überführbar sind. Der kationische Dieisen-Schwefel-Komplex **2** ist ein isoelektronisches Analogon von **6a**, denn beim Ersatz eines Mn-Atoms durch ein Fe^+ -Ion bleibt die Elektronenzahl des Gesamtkomplexes unverändert. Für **2** ist eine echte Symmetriebeziehung zwischen den beiden äquivalenten $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheiten zu erwarten, im Gegensatz zum pseudosymmetrischen **6a**.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Nöth für großzügige Förderung. Fräulein J. v. Unterrichter half bei den präparativen Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter Stickstoff in frisch destillierten Lösungsmitteln ausgeführt. NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-Gerät in Benzollösung mit Tetramethylsilan als internem Standard vermessen, IR-Spektren im CO-Bereich in Cyclohexanlösung in 0.1-mm-Flüssigkeitsküvetten mit einem Beckman IR 10-Gerät.

Für chromatographische Trennungen wurde eine 2×30 -cm-Säule aus Kieselgel (Merck 0.2–0.5 mm) verwendet, das bei 180° i. Hochvak. 6 Stdn. getrocknet wurde. Zu Bestrahlungen diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner vom Typ Hanau Q 150.

Die *Ausgangsmaterialien* $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ²⁴, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ²⁴, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$ ²⁵, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}$ ²⁶, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WCl}$ ²⁶ und $(\text{CO})_5\text{ReCl}$ ²⁷ wurden wie beschrieben hergestellt.

Cyclopentadienyl(dicarbonyl)eisen(methylmercaptid) (1a): Eine Lösung von 426 mg (2.0 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCl}$ und 430 mg (2.0 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_3$ in 5 ccm Benzol wurde 4 Tage stehengelassen. Nach Filtrieren zur Abtrennung einer geringen Menge von **2a** wurde eingedampft und zur Entfernung aller flüchtigen Bestandteile kurz i. Hochvak. belassen. Der verbleibende braune ölige Rückstand wurde mit 50 ccm *n*-Hexan in drei Portionen extrahiert, dann wurde auf 20 ccm i. Vak. eingeengt. Nach Kühlen auf -78° und schnellem Filtrieren hinterblieben 122 mg (25%) braunes, pulveriges **1a**, das durch Schmp. (78°), IR- und NMR-Spektrum charakterisiert wurde⁹.

Cyclopentadienyl(tricarbonyl)molybdän(methylmercaptid) (1b): Der Verlauf der Reaktion von 190 mg (0.68 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}$ mit 150 mg (0.70 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_3$ in 2 ccm Benzol wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach etwa einem Tag war die ursprünglich rote Lösung tiefbraun und praktisch alles $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}$ umgesetzt. Dem jetzt vorliegenden Produkt wurde auf Grund seiner IR- und NMR-Spektren die Struktur **1b** zugeordnet.

²³) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1486 (1972), nachstehend.

²⁴) R. B. King in Organometallic Syntheses, Bd. 1, herausgegeben von J. J. Eisch und R. B. King, Academic Press, New York 1965.

²⁵) B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3030.

²⁶) T. S. Piper und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. **3**, 104 (1956).

²⁷) E. W. Abel und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1501.

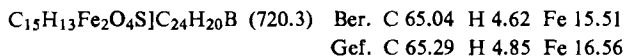
Wurde die Lösung eine weitere Woche stehengelassen, dann verschwanden die beiden NMR-Signale von **1b** und jeweils zwei Signale in deren Nähe tauchten auf. Sie konnten dem Dimeren $[C_5H_5(CO)_2MoSCH_3]_2$ zugeordnet werden, dessen komplexe IR- und NMR-Spektren durch *cis-trans*-Isomerie erklärt werden⁵⁾.

Beim Versuch, die frische Lösung von **1b** i. Vak. einzudampfen, zersetzte sich der braune ölige Rückstand unter CO-Entwicklung in 1 Stunde. Der verbleibende dunkelbraune feste Rückstand wurde kurz mit n-Hexan gewaschen und dann mit 20 ccm Cyclohexan extrahiert. Nach Einengen auf 1 ccm kristallisierten 25 mg (17%) dunkelbraunes $[C_5H_5(CO)_2MoSCH_3]_2$, das durch Schmp. (127°), IR- und NMR-Spektrum in Chloroform identifiziert wurde⁵⁾.

Cyclopentadienyl(tricarbonyl)wolfram(methylmercaptid) (1c): Eine Lösung von 0.746 g (2.0 mMol) $C_5H_5(CO)_3WCl$ und 0.433 g (2.0 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ in 10 ccm Benzol wurde stehengelassen. Nach ca. 2 Wochen zeigte das NMR-Spektrum etwa 50% Bildung von **1c** an. Nach längerer Reaktionszeit nahm die Menge von **1c** nicht mehr zu, und es bildeten sich schwarzbraune Niederschläge. Nach Eindampfen der Reaktionslösung konnte **1c** in fester Form gewonnen, jedoch durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden, da gleichzeitig teilweise Zersetzung unter Niederschlagsbildung eintrat.

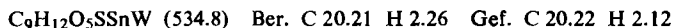
Bis[cyclopentadienyl(dicarbonyl)eisen]-methylsulfonium-chlorid (2a) und -tetraphenylborat (2b): Aus einer Lösung von 35 mg (0.16 mMol) **1a** und 40 mg (0.19 mMol) $C_5H_5(CO)_2FeCl$ in 2 ccm Benzol schied sich im Verlauf eines Tages 25 mg (36%) **2a** als feine rote Nadeln vom Schmp. 141° ab. Die Verbindung ist nicht analysenrein, doch beweisen IR-Spektrum (in CH_2Cl_2 zwei gleichstarke Banden bei 2052 und 1996/cm), NMR-Spektrum (in Methanol zwei Signale im Größenverhältnis 3 : 10 bei δ -1.88 und -5.72 ppm gegen int. TMS) und Mössbauer-Spektrum (Isomerenverschiebung gegen metallisches Eisen 0.19 mm/Sek., Quadrupolaufspaltung 1.70 mm/Sek.) die Zusammensetzung. Am Licht färbt sich **2a** schwarz.

Zu einer Lösung von 24 mg **2a** in 5 ccm Äthanol wurde ein Überschuß einer wäßrig-äthanolischen Lösung von Natriumtetraphenylborat getropft. Quantitative Ausfällung von **2b** gab sich durch Entfärbung der Lösung zu erkennen. Orangefarbenes **2b** zersetzt sich bei 220° unter Schwarzfärbung. Das IR-Spektrum einer Nujol-Suspension zeigt zwei scharfe starke Banden bei 2051 und 2028 und eine breite starke Bande bei 1988/cm. Das NMR-Spektrum in Aceton zeigt das C_5H_5 -Signal bei δ -5.42 und ein Phenylmultiplett zentriert bei δ -7.09 ppm gegen int. TMS im richtigen Signalverhältnis.



Trimethylzinn(methylmercaptid)-pentacarbonylchrom (3a) wurde von uns bereits beschrieben⁷⁾.

Trimethylzinn(methylmercaptid)-pentacarbonylwolfram (3b): 3.52 g (10 mMol) $W(CO)_6$ in 100 ccm Tetrahydrofuran wurden 6 Stdn. unter Wasserkühlung bestrahlt. Nach Zugabe von 2.22 g (10.5 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ wurden das Lösungsmittel und nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien i. Hochvak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 ccm Pentan gelöst. Nach Filtrieren, Einengen auf 20 ccm und Abkühlen auf -20° kristallisierten 4.45 g (82%) gelbes **3b** vom Schmp. 48°.



Trimethylzinn(methylmercaptid)-cyclopentadienyl(dicarbonyl)mangan (3c): 1.02 g (5.0 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran wie oben 4 Stdn. bestrahlt. Zu der tiefroten Lösung wurden 1.10 g (5.05 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ gegeben. Nach 1 Stde. wurde das Lösungsmittel abgezogen, in 50 ccm Pentan aufgenommen und filtriert. Die Lösung

wurde eingedampft und der gelbbraune ölige Rückstand bei 30° i. Hochvak. von Ausgangsmaterialien befreit. Es hinterblieben 0.58 g (30%) rohes 3c, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die gelbbraune Verbindung ist extrem oxydationsempfindlich und zersetzt sich langsam.

Versuchte Darstellung von Trimethylzinn(methylmercaptid)-cyclopentadienyl(tricarbonyl)-vanadin: 0.56 g (2.5 mMol) $C_5H_5V(CO)_4$ und 0.51 g (2.75 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ wurden in 100 ccm Benzol bestrahlt. Nach 1 Stde. konnte IR-spektroskopisch ein Reaktionsprodukt nachgewiesen werden, dessen Banden (in Cyclohexan 1992 s, 1958 m, 1855/cm sst) auf das Produkt $C_5H_5(CO)_3V-SCH_3-Sn(CH_3)_3$ hindeuteten, jedoch bildete sich ein schwarzer Niederschlag, und nach 3 Stdn. Bestrahlungszeit war in Lösung nur mehr $C_5H_5V(CO)_4$ nachweisbar.

Versuchte Darstellung von Trimethylzinn(methylmercaptid)-pentacarbonylmolybdän

1. 2.64 g (10 mMol) $Mo(CO)_6$ in 100 ccm Tetrahydrofuran wurden 6 Stdn. unter guter Kühlung und Durchleiten von Argon bestrahlt, dann wurden 2.11 g (10 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ zugegeben. Es wurde über Nacht gerührt, anschließend das Lösungsmittel abgezogen, der schwarze ölige Rückstand kurz i. Hochvak. getrocknet, in Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Beim Einengen fielen schmutzig-farblose Kristalle aus, die sich IR-spektroskopisch als $Mo(CO)_6$ erwiesen. Daraufhin wurde die Lösung noch einmal eingedampft und i. Hochvak. in 3 Stdn. alles Flüchtige abkondensiert. Der schwarze Rückstand war in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

2. 2.64 g (10 mMol) $Mo(CO)_6$ und 2.11 g (10 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ in 100 ccm Tetrahydrofuran wurden 6 Stdn. unter Durchleiten von CO bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Cyclohexan ausgezogen. IR-spektroskopisch konnten in Lösung Spezies der Art $Mo(CO)_4X_2$ (Banden bei 2045 s, 1987 s, 1945 s und 1940/cm s), $Mo(CO)_5X$ (Banden bei 2081 m, 1977 s, 1945 sst, 1940 sst, 1925/cm st) und $Mo(CO)_6$ (Bande bei 1987/cm sst) wahrscheinlich gemacht werden. Der Rückstand war in allen Lösungsmitteln unlöslich. Die Cyclohexanfraktion wurde i. Ölpumpenvak. eingedampft, der Rückstand kurz getrocknet und in Benzol aufgenommen, wobei sich wiederum nur ein Teil löste. Das NMR-Spektrum zeigte nur noch ein SCH_3 -Signal bei $\delta -1.41$ ppm und kein $SnCH_3$ -Signal mehr. Nach erneutem Eindampfen verblieb viel schwarzer unlöslicher Rückstand, dessen IR-Spektrum nur noch $Mo(CO)_6$ anzeigte.

Versuchte Darstellung von Trimethylzinn(methylmercaptid)-tricarbonylnickel: Eine Lösung von 0.57 g (2.5 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ und 0.43 g (2.5 mMol) $Ni(CO)_4$ in 10 ccm Äther wurde 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich tiefschwarz durch kolloides Nickel, es bildete sich ein schwarzer Niederschlag und CO entwich. Das IR-Spektrum der Lösung zeigte neben sehr viel $Ni(CO)_4$ nur in geringer Intensität die Banden des gewünschten Produktes bei 2070 (m) und 1988/cm (st).

Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit $(CH_3)_3SnSCH_3$: 0.91 g (2.5 mMol) $Fe_2(CO)_9$ und 0.53 g (2.5 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ in 20 ccm Benzol wurden gerührt. Nach 15 Stdn. hatte sich alles $Fe_2(CO)_9$ aufgelöst, und das NMR-Spektrum der dunkelroten Lösung zeigte an, daß die Hälfte des $(CH_3)_3SnSCH_3$ reagiert hatte. Im IR-Spektrum waren neben den starken Banden von $Fe(CO)_5$ mehrere Banden zwischen 2050 und 1960/cm vorhanden. Das NMR-Spektrum des nach Abpumpen von $Fe(CO)_5$ und $(CH_3)_3SnSCH_3$ verbleibenden öligen braunroten Rückstandes zeigte die Signale von $[(CO)_3FeSCH_3]_2$, und zwar vorwiegend des von King¹⁹⁾ beschriebenen Isomeren B, sowie ein Zinn-Methyl-Signal bei $\delta -0.43$ ppm. Beim Stehenlassen des Rohproduktes bei Raumtemp. verschwand dieses Signal zugunsten eines Signals bei $\delta -0.93$ ppm, das zu dem anschließend identifizierten $[(CO)_4FeSn(CH_3)_2]_2$ gehört. Das

gealterte Rohprodukt wurde mit 40 ccm Benzol zur Entfernung von $[(CO)_3FeSCH_3]_2$ extrahiert. Es hinterließ ein gelbes Pulver, das mit 10 ccm Benzol gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert wurde. Auf diese Weise fielen 64 mg (8%) gelbes $[(CO)_4FeSn(CH_3)_2]_2$ an, das durch seinen Zers.-P. von etwa 220° und sein IR-Spektrum²⁰⁾ identifiziert wurde.

$C_6H_6FeO_4Sn$ (316.6) Ber. C 22.76 H 1.91 Gef. C 23.48 H 2.12

Die Benzollösung wurde eingedampft und das rote Produkt bei 50–100°/10⁻³ Torr sublimiert. Umkristallisation des Sublimats aus Hexan lieferte 105 mg (22%) $[(CO)_3FeSCH_3]_2$, das an Hand seines IR- und NMR-Spektrums identifiziert wurde, und dessen Schmp. von 105–109° dem hohen Gehalt des symmetrischen Isomeren B¹⁹⁾ entspricht.

$C_4H_3FeO_3S$ (187.0) Ber. C 25.69 H 1.62 Gef. C 25.38 H 1.75

Cyclopentadienyl(dicarbonyl)eisen(methylmercaptid)-pentacarbonylchrom (**4a**) wurde von uns bereits beschrieben⁷⁾.

Cyclopentadienyl(tricarbonyl)molybdän(methylmercaptid)-pentacarbonylchrom (**4b**): 1.40 g (5.0 mMol) $C_5H_5(CO)_3MoCl$ und 2.01 g (5.0 mMol) **3a** in 40 ccm Benzol wurden bei Raumtemp. 12 Stdn. gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel bei Raumtemp. abgezogen und der Rückstand mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Die erste, rotorangefarbene Bande wurde aufgefangen und die Lösung auf etwa 20 ccm eingengt. Nach Zugabe von 20 ccm n-Heptan und Kühlen auf 0° kristallisierten 0.42 g (17%) rotbraunes **4b** vom Schmp. 85–87° (Zers.).

$C_{14}H_8CrMoO_8S$ (484.2) Ber. C 34.73 H 1.67 Cr 10.74 Gef. C 33.96 H 1.79 Cr 10.69

Cyclopentadienyl(tricarbonyl)wolfram(methylmercaptid)-pentacarbonylchrom (**4c**): Eine aus 746 mg (2.0 mMol) $C_5H_5(CO)_3WCl$ und 440 mg (2.0 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ in 10 ccm Benzol bereitete Lösung von **1c** wurde mit einer bestrahlten Lösung von 1.10 g (5 mMol) $Cr(CO)_6$ in 50 ccm Tetrahydrofuran versetzt und 12 Stdn. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der dunkelbraune ölige Rückstand mit Toluol chromatographiert und die erste, rote Bande aufgefangen. Nach Abziehen des Toluols verblieb ein rotes Öl, das beim Anreiben mit n-Heptan durchkristallisierte. Filtrieren und Waschen mit wenig n-Heptan ergaben 0.24 g (21%) orangefarbenes **4c** vom Schmp. 100–101° (Zers.).

$C_{14}H_8CrO_8SW$ (572.1) Ber. C 29.39 H 1.41 Cr 9.09 Gef. C 29.20 H 1.47 Cr 8.28

4c konnte auch aus **3a** und $C_5H_5(CO)_3WCl$ erhalten werden: 0.36 g (0.9 mMol) **3a** und 0.33 g (0.9 mMol) $C_5H_5(CO)_3WCl$ wurden 48 Stdn. bei Raumtemp. in 10 ccm Benzol gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der dunkelbraune Rückstand mit n-Heptan gewaschen und dann in 10 ccm Toluol gelöst. Nach Einengen auf etwa 2 ccm kristallisierten im Kühlschrank 46 mg (7%) orangerotes **4c** vom Schmp. 99–101° (Zers.).

(Triphenylphosphin)gold(methylmercaptid)-pentacarbonylchrom (**4d**) wurde von uns bereits beschrieben⁷⁾.

Cyclopentadienyl(dicarbonyl)eisen(methylmercaptid)-pentacarbonylwolfram (**5a**): 0.96 g (1.80 mMol) **3b** und 0.38 g (1.80 mMol) $C_5H_5(CO)_2FeCl$ in 15 ccm Benzol wurden 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die Lösung des Rückstands in 50 ccm Cyclohexan heiß filtriert. Beim Abkühlen kristallisierten 0.58 g (59%) purpurnes **5a** vom Schmp. 92°.

$C_{13}H_8FeO_7SW$ (548.0) Ber. C 28.49 H 1.47 Fe 10.18 Gef. C 26.92 H 1.57 Fe 10.50

Cyclopentadienyl(tricarbonyl)molybdän(methylmercaptid)-pentacarbonylwolfram (**5b**): Zu 1.07 g (2.0 mMol) **3b** in 10 ccm Benzol wurden unter Rühren bei Raumtemp. 0.56 g (2.0 mMol) $C_5H_5(CO)_3MoCl$ gegeben. Nach 24 Stdn. wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen

Produkte i. Hochvak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 10 ccm Toluol gelöst. Beim Fällen mit 10 ccm n-Heptan bildeten sich 0.35 g (28%) **5b**, das abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet wurde. Das dunkelgrüne Kristallpulver vom Schmp. 103–104° (Zers.) löste sich in Benzol und Toluol grün und in n-Heptan und Cyclohexan braun.

$C_{14}H_8MoO_8SW$ (616.1) Ber. C 27.29 H 1.31 S 5.20 Gef. C 27.09 H 1.69 S 5.34

Cyclopentadienyl(tricarbonyl)wolfram(methylmercaptid)-pentacarbonylwolfram (5c): Eine aus 746 mg (2.0 mMol) $C_5H_5(CO)_3WCl$ und 433 mg (2.0 mMol) $(CH_3)_3SnSCH_3$ gewonnene Lösung von **1c** wurde mit einer bestrahlten Lösung von 1.75 g (5.0 mMol) $W(CO)_6$ in 50 ccm Tetrahydrofuran versetzt und über Nacht gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel abgepumpt, mit Heptan/Toluol (1 : 1) versetzt und filtriert, wobei unumgesetztes $C_5H_5(CO)_3WCl$ zurückgewonnen wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mit Heptan angerieben und filtriert. Es hinterblieben 0.32 g (22%) dunkelrotes kristallines **5c** vom Schmp. 134–136° (Zers.).

$C_{14}H_8O_8SW_2$ (704.0) Ber. C 23.89 H 1.15 W 52.23 Gef. C 24.40 H 1.29 W 52.42

(Triphenylphosphin)gold(methylmercaptid)-pentacarbonylwolfram (5d): 0.18 g (0.34 mMol) **3b** und 0.16 g (0.34 mMol) $(C_6H_5)_3P \cdot AuCl$ in 2 ccm Benzol wurden 1 Stde. gerührt. Anschließend wurden i. Hochvak. alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Das hinterbleibende gelbe Öl kristallisierte beim Anreiben mit Pentan. Filtrieren und Waschen mit wenig Pentan lieferten 0.25 g (89%) gelbes, feinkristallines **5d**, das sich ab 114° schwarz färbte, ohne zu schmelzen.

$C_{24}H_{18}AuO_5PSW$ (833.3) Ber. C 34.59 H 2.54 Au 23.64 Gef. C 33.73 H 2.29 Au 23.67

Cyclopentadienyl(dicarbonyl)eisen(methylmercaptid)-cyclopentadienyl(dicarbonyl)mangan (6a): Zu 0.58 g (1.50 mMol) **3c** in 10 ccm Benzol wurden unter Rühren 0.32 g (1.50 mMol) $C_5H_5(CO)_2FeCl$ gegeben. Nach 2 Stdn. wurde das Lösungsmittel abgezogen, der schwarze Rückstand in 50 ccm Cyclohexan aufgenommen und die Lösung heiß filtriert. Aus der dunklen Lösung kristallisierten beim Abkühlen 0.42 g (70%) tiefdunkelgrünes, fast schwarzes **6a** vom Schmp. 88° (Zers.).

$C_{15}H_{13}FeMnO_4S$ (400.1) Ber. C 45.03 H 3.27 Fe 13.96 Mn 13.73

Gef. C 44.38 H 3.48 Fe 14.09 Mn 14.03

Cyclopentadienyl(tricarbonyl)molybdän(methylmercaptid)-cyclopentadienyl(dicarbonyl)mangan (6b): 1.94 g (5.0 mMol) **3c** wurden in 10 ccm Benzol gelöst und 1.40 g (5.0 mMol) $C_5H_5(CO)_3MoCl$ zugegeben. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden das Lösungsmittel und alles Flüchtige i. Hochvak. abkondensiert. Der Rückstand wurde mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Als erste Fraktion erschien eine geringe Menge einer roten Substanz, die zweite Fraktion ergab eine dunkelbraune Lösung, aus der nach Einengen auf 10 ccm 0.21 g (9%) dunkelbraunes **6b** vom Schmp. 105–106° (Zers.) auskristallisierten.

$C_{16}H_{13}MnMoO_5S$ (468.2) Ber. C 41.04 H 2.80 Mn 11.73 Gef. C 39.51 H 2.84 Mn 12.26

Cyclopentadienyl(tricarbonyl)wolfram(methylmercaptid)-cyclopentadienyl(dicarbonyl)mangan (6c): 1.94 g (5.0 mMol) **3c**, 1.84 g (5.0 mMol) $C_5H_5(CO)_3WCl$ und 20 ccm Benzol wurden 6 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Im Hochvak. wurde alles Flüchtige abgezogen und der Rückstand mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Die erste, dunkelgrüne Fraktion wurde auf 5 ccm eingeeengt, mit 10 ccm n-Heptan versetzt und bei 0° stehengelassen. Dabei kristallisierten 0.33 g (12%) violettbraunes **6c** vom Schmp. 112° (Zers.).

$C_{16}H_{13}MnO_5SW$ (556.1) Ber. C 34.56 H 2.36 Mn 9.88 Gef. C 33.36 H 2.41 Mn 10.07

(Triphenylphosphin)gold(methylmercaptid)-cyclopentadienyl(dicarbonyl)mangan (6d): Zu 0.70 g (1.8 mMol) **3c** in 10 ccm Benzol wurden unter Rühren 0.80 g (1.6 mMol) $(C_6H_5)_3P \cdot$

AuCl gegeben und über Nacht gerührt, wobei intensive Rotfärbung der Lösung auftrat. Danach wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen, kurz i. Hochvak. getrocknet und mit Pentan angerieben. Nach Abfiltrieren des Pentans verblieben 0.13 g (12%) **6d** als ein glasiger bräunlicher Feststoff, der in 4 Tagen durchkristallisierte. Die sehr luftempfindliche Substanz hatte einen Schmp. von 81–84°.

$C_{26}H_{23}AuMnO_2PS$ (682.5) Ber. C 45.80 H 3.78 Mn 8.05 Gef. C 44.49 H 3.57 Mn 8.44

Versuche zur Darstellung von Pentacarbonylrhenium(methylmercaptid)-pentacarbonylwolfram, $(CO)_5Re-SCH_3-W(CO)_5$

a) 0.80 g (1.5 mMol) **3b** und 0.54 g (1.5 mMol) $(CO)_5ReCl$ wurden in 10 ccm Äther 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen auf 5 ccm und Abkühlen wurde ein schwachgrünlich bis farbloses Pulver abfiltriert, das IR-spektroskopisch als ein Gemisch von $(CO)_5ReCl$ und $[(CO)_4ReSCH_3]_2$ identifiziert wurde. Das NMR-Spektrum des Filtrats zeigte nur die Ausgangsverbindung **3b** an, sein IR-Spektrum **3b** und $W(CO)_6$.

b) Zu 1.84 g (3.4 mMol) **3b** in 10 ccm Äther wurden 2.0 ccm (3.0 mMol) einer 1.5 *m* ätherischen $LiCH_3$ -Lösung getropft, wobei die intensive Rotfärbung des Lithiumsalzes $(CO)_5W(SCH_3Li)$ auftrat. Danach wurde auf –78° gekühlt, unter Rühren langsam eine Suspension von 1.08 g (3.0 mMol) $(CO)_5ReCl$ in 20 ccm Äther zugetropft und einen Tag unter langsamem Auftauen gerührt. Das entstandene gelbliche Pulver wurde abfiltriert und mit Wasser und etwas Äther gewaschen. Schmp. und IR-Spektrum wiesen die Verbindung als $[(CO)_4ReSCH_3]_2$ aus. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand kurz i. Hochvak. getrocknet, in Benzol aufgenommen und die Lösung filtriert. Im NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei δ –2.28 ppm und im IR-Spektrum Banden bei 2150 (s), 2081 (s), 2008 (s), 1933 (m), 1922 (s) und 1919/cm (m) das mögliche Vorliegen von $(CO)_5Re-SCH_3-W(CO)_5$ an. Die Aufarbeitung ergab jedoch wiederum nur $W(CO)_6$ und $[(CO)_4ReSCH_3]_2$.

Thermische Zersetzung von 4d: 57 mg (0.1 mMol) **4d** wurden in 10 ccm Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der braunschwarze Niederschlag wurde abfiltriert. In der Lösung wurde IR-spektroskopisch nur noch $Cr(CO)_6$ nachgewiesen und anschließend durch Sublimation isoliert. Das IR-Spektrum des unlöslichen Niederschlages ließ durch die typischen Banden noch die Anwesenheit von C_5H_5 -, CH_3 - und CO-Gruppen erkennen. Seine Analyse war etwa mit einer Formel $C_5H_5(CO)W_2(SCH_3)_2$ zu vereinbaren.

$C_8H_{11}OS_2W_2$ (554.7) Ber. C 17.30 H 1.98 Gef. C 17.96 H 1.94

Thermische Zersetzung von 6c: 55 mg (0.1 mMol) **6c** in 10 ccm Benzol wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung sich entfärbte. In der Lösung ließ sich IR-spektroskopisch kein Metallcarbonyl und NMR-spektroskopisch nur ein paraffinähnlicher Kohlenwasserstoff nachweisen. Die Analyse des braunen, unlöslichen, C_5H_5 -, CH_3 - und CO-haltigen Niederschlages paßte annähernd auf eine Formel $C_5H_5(CO)W_2Mn_2(SCH_3)_2$.

$C_8H_{11}Mn_2OS_2W_2$ (664.9) Ber. C 14.45 H 1.67 Gef. C 15.04 H 2.28

Thermische Zersetzung von 6b: 23 mg (0.05 mMol) **6b** zersetzten sich in 10 ccm kochendem Benzol wie **6c**. Auch hier verblieb in Lösung nur der paraffinartige Kohlenwasserstoff. Die Analyse des braunen, unlöslichen, verbleibenden Pulvers (Gef. C 23.78 H 2.88) war mit keiner einfachen Formel zu vereinbaren.