

Mercapto-Carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums

Volker Küllmer und Heinrich Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
D-7800 Freiburg, Albertstr. 21

Eingegangen am 8. August 1975

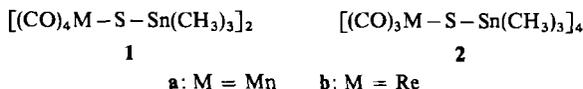
Aus den dimeren und tetrameren Trimethylstannylthio-Carbonylkomplexen **1** und **2** des Mangans und Rheniums lassen sich durch HCl-Spaltung die Komplexe $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{SH}]_2$ **3** und $[(\text{CO})_3\text{M}-\text{SH}]_4$ **4** ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) gewinnen. Von den Komplexen **3** lassen sich *syn*- und *anti*-Isomere nachweisen und ineinander überführen. CO unter Druck verwandelt die Komplexe **4** in **3** und den Mangankomplex **3a** in das monomere $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SH}$ (**5a**), das sich jedoch sehr schnell wieder in **3a** zurückverwandelt.

Mercapto-Carbonyl Complexes of Manganese and Rhenium

The dimeric and tetrameric trimethylstannylthio carbonyl complexes of manganese and rhenium **1** and **2** can be cleaved by HCl to form the complexes $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{SH}]_2$ **3** and $[(\text{CO})_3\text{M}-\text{SH}]_4$ **4** ($\text{M} = \text{Mn, Re}$). Of the complexes **3**, *syn*- and *anti*-isomers can be identified and interconverted. CO under pressure converts the complexes **4** into **3** and the manganese complex **3a** into monomeric $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SH}$ (**5a**), which, however, is quickly reconverted into **3a**.

Die Synthese neuer Übergangsmetall-Mehrkernkomplexe läßt sich auf zwei Wegen angehen. Der eine besteht in der schrittweisen Verknüpfung kleiner Einheiten¹⁾, der andere geht von bekannten Mehrkernkomplexen aus, die durch Substitution umgewandelt werden²⁾. In dieser Arbeit soll eine Variante des zweiten Weges beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial dienten uns dabei die Zweikern- und Vierkernkomplexe **1** und **2** des Mangans und Rheniums mit der verbrückenden Trimethylstannylthio-Gruppierung.



Synthesen dieser Komplexe wurden von uns beschrieben³⁾, und in einigen Umsetzungen hat sich gezeigt, daß **1** und **2** Ausgangspunkt der Darstellung ungewöhnlicher Metall-Carbonyl-Cluster sein können^{4,5)}. Dabei wurde deutlich, daß ihre Reaktivität sowohl auf der Spaltung der Zinn-Schwefel-Bindung als auch auf der Substitution von CO-Gruppen beruhen kann.

¹⁾ Vgl. L. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 109, 218 (1976), sowie darin zitierte Arbeiten.

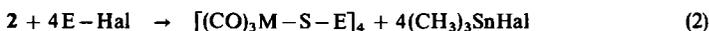
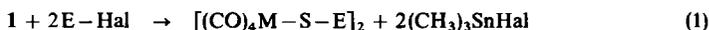
²⁾ Vgl. P. Chini, Pure Appl. Chem. 23, 489 (1970).

³⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3580 (1970).

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

⁵⁾ Vgl. H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).

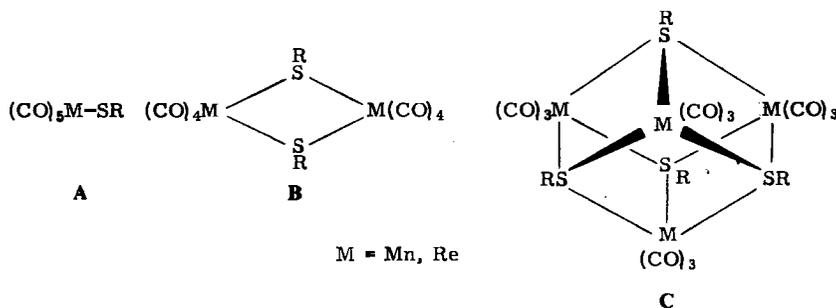
Die Zinn-Schwefel-Bindung wird in diesen wie in vielen anderen⁶⁾ Verbindungen durch Element-Halogen-Funktionen E-Hal unter Freisetzung von Trimethylzinnhalogenid gespalten^{3,4,7)}. Dabei kann E eine sehr variationsfähige Hauptgruppenelement- oder Übergangsmetall-Gruppierung sein⁶⁾. Die Gleichungen (1) und (2) formulieren die Reaktion:



Das einfachste E-Hal für solche Umsetzungen ist HCl. Es sollte die Mercapto-Carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums als besonders einfache Vertreter schwefelverbrückter Mehrkernkomplexe zugänglich machen.

Ausgangskomplexe

Die Synthese der Ausgangskomplexe 1 und 2³⁾ geschieht ebenfalls durch Zinn-Schwefel-Spaltung von $(CH_3)_3Sn-S-Sn(CH_3)_3$ mit $(CO)_5MnBr$ bzw. $(CO)_5ReCl$. Hierbei ließen sich – im Gegensatz zu den Umsetzungen mit $(CH_3)_3Sn-SR$, die nur zu den tetrameren Alkylthio-Tricarbonylkomplexen des Mangans und Rheniums führen⁸⁾ – durch Steuerung der Reaktionstemperatur zunächst die Dimeren 1 in hohen Ausbeuten isolieren. Erhitzen in Lösung überführte diese in die Tetrameren 2. Dabei früher³⁾ aufgetretene Probleme, die zu geringen Ausbeuten des Mangankomplexes 2a geführt hatten, haben wir inzwischen durch die Wahl des Lösungsmittels n-Hexan behoben. In siedendem n-Hexan bildet sich 2a aus 1a in 91% Ausbeute. Damit stehen leicht zugängliche Materialien zur Synthese vieler Komplexe der Strukturtypen B und C zur Verfügung, während die monomeren Pentacarbonylkomplexe der Struktur A mit $E = Sn(CH_3)_3$ so nicht zu gewinnen sind.



Die verbesserte Ausbeute von 2a erlaubte gleichzeitig eine erneute Untersuchung des von uns früher³⁾ beschriebenen Komplexes $[(CO)_3Mn-S-Sn(CH_3)_3]_3 \cdot C_6H_{12}$, der im Gegensatz zu den Tetrameren 2 eine Dreikern-Struktur mit Metall-Metall-Bindungen haben sollte. Dazu wurde 2a aus Cyclohexan umkristallisiert und das erhaltene Produkt mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es gleicht äußerlich und in seinem IR-Spektrum dem beschriebenen Komplex, doch seine Analysen und NMR-Spektren entsprechen diesmal eher der Formulierung $2a \cdot C_6H_{12}$. Daraus muß der Schluß gezogen

⁶⁾ E. W. Abel und D. A. Armitage, *Adv. Organomet. Chem.* **5**, 1 (1967).

⁷⁾ H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **28**, 167 (1971).

⁸⁾ E. W. Abel und B. C. Crosse, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1141.

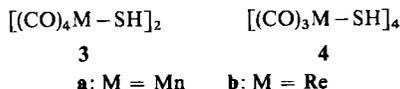
werden, daß sich das Cuban-Gerüst des Tetrameren in Gegenwart von Cyclohexan *nicht* verändert, mithin die durch Kristallographie für **2a** vorläufig³⁾ und für $[(\text{CO})_3\text{Re}-\text{SCH}_3]_4$ eindeutig⁹⁾ belegte Cuban-Struktur die einzige Struktur der schwefelverbrückten Tricarbonylkomplexe des Mangans und Rheniums ist.

Weitere Indizien für diese Argumentation ergeben sich daraus, daß auch mehrstündiges Kochen von **2a** in Cyclohexan dieses Ergebnis nicht ändert, daß Umkristallisation von **2a** · C₆H₁₂ aus n-Hexan wieder **2a** zurückliefert, daß die beiden Komplexe mit HCl denselben tetrameren Mercapto-Komplex (s. u.) ergeben und daß sie beide in Benzol das NMR-Signal der Trimethylzinngruppe bei $\delta = 0.75$ ppm gegen int. TMS zeigen, wozu bei **2a** · C₆H₁₂ noch das Signal des freien Cyclohexans bei $\delta = 1.39$ ppm kommt.

Beim Rheniumkomplex **2b** wurden analoge Beobachtungen nicht gemacht. Wegen seiner Schwerlöslichkeit läßt er sich aus Cyclohexan nur mit Hilfe einer Soxhlet-Apparatur kristallisieren, wobei er ohne eingelagertes Cyclohexan in unveränderter Form anfällt.

Mercapto-Komplexe

In Analogie zu Gl. (1) und (2) lassen sich die Komplexe **1** und **2** mit ätherischer HCl spalten, wobei die Mercapto-Komplexe **3** und **4** entstehen.



Die Umsetzungen verlaufen schnell und sind für **3** nahezu quantitativ, während bei **4** Neben- und Zersetzungsreaktionen beobachtet werden. Der Komplex **3a** wurde schon auf einem anderen Wege gewonnen¹⁰⁾, die anderen Komplexe sind neu. Es sind gelbe bis graue kristalline Festkörper.

Die Verbindungen **3** und **4** sind thermisch mäßig stabil, wobei sich die Tetrameren **4** in Lösung schon bei etwa 50°C zersetzen. Beim raschen Aufheizen wird eine deutliche Farbänderung ohne Schmelzen oberhalb von 140°C beobachtet. Auch gegen Oxidation sind die Dimeren stabiler als die Tetrameren, denn sie sind im kristallinen Zustand im Gegensatz zu jenen an der Luft beständig, während in Lösung alle Komplexe **3** und **4** rasch oxidiert werden. Die Komplexe **3** sind in allen organischen Lösungsmitteln wenig löslich, während die Komplexe **4** in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und CCl₄ wenig löslich sind, sich mäßig in Äthern und Benzol und gut in Aceton lösen. Mit der Löslichkeit steigt aber auch die Zersetzlichkeit in Lösung, so daß z. B. bei der Darstellung von **4** in Äther rasch gearbeitet werden muß, um überhaupt die Produkte isolieren zu können. Andererseits tritt die HCl-Spaltung der Komplexe **2** in ätherfreiem Medium nicht ein.

Die Molekülgröße der Komplexe ist durch das Massenspektrum von **3a**¹⁰⁾ und eine Molekülmassebestimmung von **4a** gesichert. Ihre Struktur ergibt sich aus der Verwandtschaft ihrer IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich (vgl. Tab. 1) mit denen bekannter Komplexe.

⁹⁾ W. Harrison, W. C. Marsh und J. Trotter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1009.

¹⁰⁾ W. Beck, W. Danzer und R. Höfer, Angew. Chem. 85, 87 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 77 (1973).

Tab. 1. NMR-Spektren (C_6D_6 , int. TMS) und IR-Spektren der Komplexe **3** (in CCl_4) und **4** (in Benzol)

Komplex	$\nu(CO)$ in cm^{-1}				$\delta(SH)$ in ppm
3a	2077 m	2018 sst	2004 st	1972 st	-0.54
3b	2092 s	2013 sst	1999 m	1962 st	-0.89
4a	2023 st	1950 st			-3.16
4b	2019 st	1929 st			-1.18

So zeigen alle zweikernigen, organoschwefelverbrückten Komplexe des Strukturtyps **B** vier CO-Valenzschwingungen in der hier beobachteten Lage und Intensität¹¹⁾, und die tetrameren Tricarbonylkomplexe des Strukturtyps **C** weisen wie die Komplexe **4** zwei sehr starke Banden im IR-Spektrum auf^{8, 12)}. Im Bereich der SH-Valenzschwingungen zeigen in KBr **4a** (2561 cm^{-1}) und **4b** (2548 cm^{-1}) nur eine Bande, was mit der Cuban-Symmetrie dieser Komplexe in Einklang ist. Die unten diskutierte *syn-anti*-Isomerie der Dimeren **3** ergibt jedoch bis zu 3 SH-Valenzschwingungen (in KBr, Intensitäten siehe Abb. 1): **3a**: $2568, 2529, 2480\text{ cm}^{-1}$. **3b**: $2572, 2541, 2490\text{ cm}^{-1}$.

Interessant sind die NMR-Daten der Komplexe **3** und **4**. Denn während die NMR-Signale der SH-Gruppen einfacher Mercapto-Verbindungen (CH_3SH , C_6H_5SH) 1 bis 3 ppm zu niedrigem Feld vom TMS-Signal liegen, zeigen die Signale dieser Komplexe alle eine Hochfeldverschiebung gegen TMS. Der Gang ist dabei entgegen der Erwartung. Denn man sollte erwarten, daß mit zunehmender Koordination des Schwefels zunehmend Elektronendichte aus der SH-Bindung abgezogen wird und damit die SH-Resonanz zu niedrigerem Feld wandert. Offensichtlich dominiert hier jedoch ein Anisotropie-Einfluß der Metallatome, der mit zunehmender Zahl der Metall-Schwefel-Bindungen zunimmt. Analoge Schlüsse lassen die wenigen bekannten Komplexe mit freier^{13, 14)} und koordinierter¹⁵⁾ SH-Gruppe zu. Auch hier zeigt der Komplex $[(CH_3)_3Pt-SH]_4$ ¹⁵⁾ mit je drei Pt-S-Bindungen die höchste chemische Verschiebung des SH-Signals.

Eine Verfolgung dieses Phänomens erscheint lohnend, denn sie läßt Aufschluß über die elektronische Struktur schwefelverbrückter Mehrkernkomplexe erwarten. Da jedoch **3** und **4** außer dem erwähnten Platinkomplex¹⁵⁾ die bisher einzigen SH-Komplexe mit verbrückendem Schwefelatom sind, bedeutet dies zunächst einen Anlaß zu weiteren präparativen Arbeiten.

syn-anti-Isomerie der Komplexe **3**

Bei der erstmaligen Synthese von **3a** wurde schon von Beck et al.¹⁰⁾ beobachtet, daß dieser Komplex wahrscheinlich ein Gemisch des *syn*- und *anti*-Isomeren darstellt, wobei *syn* und *anti* sich auf die Stellung der H-Atome beziehen:

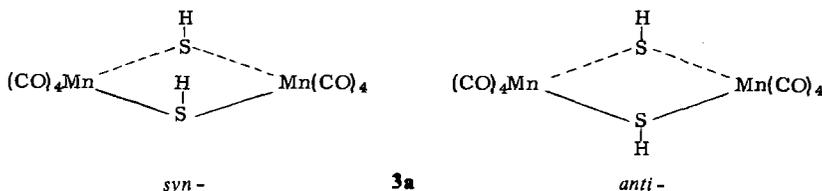
¹¹⁾ E. W. Abel, J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1968, 1203.

¹²⁾ A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1966, 1143.

¹³⁾ W. Beck, W. Danzer und G. Thiel, Angew. Chem. 85, 625 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 582 (1973).

¹⁴⁾ D. Morelli, A. Segre, R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, F. Conti und F. Bonati, Chem. Commun. 1967, 524.

¹⁵⁾ R. Graves, J. M. Homan und G. L. Morgan, Inorg. Chem. 9, 1592 (1970).



Wir haben genauere Untersuchungen zur Stabilität und gegenseitigen Umwandlung dieser Isomeren durchgeführt. Ihr Ergebnis ist, daß für beide Komplexe **3** in Lösung das *syn*-Isomer bevorzugt zu sein scheint, daß sich aber bei **3a** fast vollständige und bei **3b** weitgehende Anreicherung nicht nur des *syn*-, sondern auch des *anti*-Isomeren erzielen läßt. Zur IR-Messung im SH-Valenzschwingungsbereich kamen dabei jeweils feste Proben in KBr, wobei wir die IR-Bande mit der niedrigsten Frequenz dem *anti*-Isomeren, die beiden anderen Banden dem *syn*-Isomeren zuordnen (s. o.). Im einzelnen wurden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Bei der Darstellung fallen die Komplexe **3** vorwiegend als *anti*-Isomere an. Das läßt darauf schließen, daß in den Ausgangskomplexen **1** die sperrigen Trimethylzingruppen ebenfalls die *anti*-Stellung bevorzugen.

2. In Lösung tritt Umwandlung in die *syn*-Isomeren ein. Diese braucht in unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, CCl_4) sehr lange, ist aber in THF und Äther in einem Tag fast vollständig. Das läßt vermuten, daß die Äther als Basen über einen Protonenaustausch die Umlagerung katalysieren. Ein Versuch, dies durch Zusatz einer Spur von Triäthylamin zu einer benzolischen Lösung zu verifizieren, scheiterte aber an der dadurch hervorgerufenen raschen Zersetzung der Komplexe **3**. Umkristallisation durch Soxhlet-Extraktion mit Methylenechlorid liefert ebenfalls stark angereicherte *syn*-Isomere.

3. Bei der Druckreaktion der Komplexe **4** mit CO (s. u.) fallen die Komplexe **3a** vollständig und **3b** fast vollständig als *anti*-Isomere an. Umgekehrt bildet sich bei der Rückverwandlung des Monomeren $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SH}$ **5a** (s. u.) ein Gemisch der beiden Isomeren von **3a**.

Abb. 1 zeigt repräsentative IR-Spektren des Komplexes **3a**.

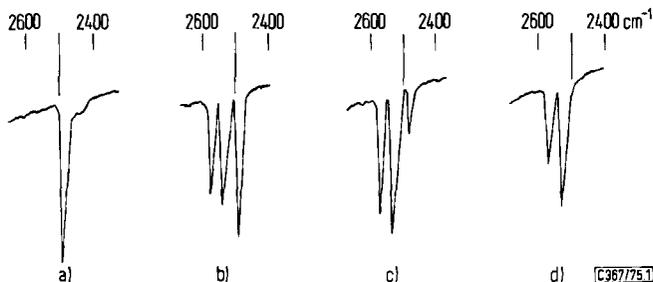


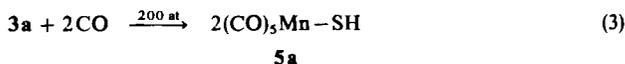
Abb. 1. IR-Spektren von *syn-anti*-Isomeren des Komplexes **3a**. a) von dem durch Druckreaktion aus **4a** gewonnenen Komplex, b) von dem durch Dimerisation von **5a** erhaltenen Komplex, c) von einem Produkt, das 8 Tage in benzolischer Lösung aufbewahrt worden war, d) von einem Produkt, das einen Tag in THF-Lösung gestanden hatte

Umwandlungen der Komplexe 3 und 4

Mangan- und Rheniumkomplexe mit den Strukturtypen A, B und C gehen formal durch Abspaltung bzw. Anlagerung von CO ineinander über. Experimentell beobachtet wurden bisher nur CO-Abspaltungen bei der thermischen Umwandlung einiger Komplexe des Typs B in Typ C^{3,16)} und bei der spontanen CO-Abspaltung aus fluororganischen Komplexen des Typs A unter Bildung von B^{12,17)}. Dagegen ist ein Versuch einer B → A-Umwandlung fehlgeschlagen¹²⁾. Wir konnten nun mit den Komplexen 3 und 4 sowohl C → B- als auch B → A-Umwandlungen vollziehen.

Die Umwandlung von 4a in 3a und von 4b in 3b geschieht im Verlauf von 2–3 Tagen bei 130 Atmosphären CO-Druck in CCl₄ bei Raumtemperatur. Sie scheint für 3a quantitativ zu sein, während für 3b etwas Zersetzungsprodukt auftritt. Die isolierten Komplexe 3 wurden durch ihre IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich identifiziert. Neue Aspekte erbrachten sie im Hinblick auf ihre *syn-anti*-Isomerie (s. o.).

Bei verdoppeltem Druck geht die CO-Anlagerung bei 3a noch einen Schritt weiter, und gemäß Gl. (3) entsteht der monomere Komplex 5a. In der CCl₄-Reaktionslösung



gibt sich 5a durch die für eine Pentacarbonylmanganverbindung typischen¹⁸⁾ IR-Banden bei 2120 (s), 2035 (sst) und 2004 (m) cm⁻¹ zu erkennen. Doch es unterliegt bei Normaldruck einer schnellen Rückverwandlung in 3a. Das führt dazu, daß sich in den 10 Minuten, die von der Öffnung des Autoklaven bis zur Aufnahme eines IR-Spektrums verstreichen, schon wieder deutlich sichtbar 3a gebildet hat, und daß schon nach 30 Minuten das IR-Spektrum der Reaktionslösung kein 5a mehr zeigt. Die IR-Spektren der Abb. 2 verdeutlichen die Rückverwandlung von 5a in 3a.

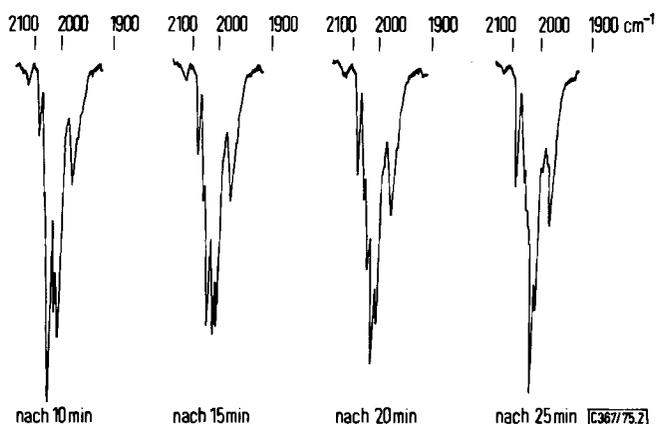


Abb. 2. IR-Spektroskopische Verfolgung der Zersetzung des Komplexes 5a

¹⁶⁾ A. G. Osborne und F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1965, 361.

¹⁷⁾ J. L. Davidson und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1957.

¹⁸⁾ W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 7, 315 (1968).

Die Tatsache, daß $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{SC}_6\text{F}_5$ langsamer zerfällt als $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SC}_6\text{F}_5$ ¹²⁾ und daß $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{SCF}_3$ zum Unterschied von $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SCF}_3$ als einziger Komplex des Typs A in reiner Form bei Raumtemperatur existiert^{17, 19)}, ließ vermuten, daß $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{SH}$ (**5b**) leichter zu isolieren sein sollte als **5a**. Unsere Versuche, bei CO-Drücken bis zu 300 at **3b** in **5b** zu überführen, blieben jedoch ohne Ergebnis. Die IR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten immer nur die Gegenwart von unverändertem **3b** an. Dies ist uns zunächst unerklärlich, findet aber eine gewisse Parallele in der Umwandlung der Komplexe $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{SC}_6\text{F}_5]_2$ in $(\text{CO})_5\text{M}-\text{SC}_6\text{F}_5$ ²⁰⁾.

Auch eine Umwandlung der Komplexe **3** in die Komplexe **4** durch Erhitzen in Lösung gelang nicht. Zwar fand oberhalb von 60 °C langsame CO-Entwicklung statt und im IR-Spektrum verschwanden die Banden des Typs B zugunsten der Banden des Typs C, doch konnten aus den Lösungen keine SH-haltigen Substanzen isoliert werden. Es bleibt daher dahingestellt, ob die Thermolyse der Komplexe **3** einen anderen Verlauf nimmt oder ob die thermische Empfindlichkeit der Komplexe **4** hier ihre Isolierung verhindert.

Die hier beschriebene, einfache Strukturchemie der Komplexe **3**, **4** und **5** stellt nur einen Aspekt ihrer Eigenschaften dar. Untersuchungen zur Substitution von CO-Gruppen, zu Umsetzungen der SH-Gruppen und zu Redox-Reaktionen sind geplant, die die Chemie dieser relativ kleinen Moleküle erschließen sollen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft* unterstützt. Herrn Dr. P. Merbach von der Universität Erlangen danken wir für massenspektrometrische Untersuchungen. Die Firma *Nicolet Instruments* erlaubte uns einige PFT-NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Reinst-Stickstoff in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian T 60 A-, der IR-Spektren ein Perkin-Elmer 177-Gerät. Im Gegensatz zu unserer bisher geübten Praxis und in Anpassung an die neuen IUPAC-Regeln sind chemische Verschiebungen zu hohem Feld vom TMS mit negativem Vorzeichen versehen. Druckreaktionen wurden in Glasgefäßen im Autoklaven unter Luftausschluß ausgeführt. Die Ausgangskomplexe **1a**, **1b** und **2b** wurden nach der publizierten Vorschrift³⁾ gewonnen.

Tetrakis(μ_3 -trimethylstannylthio)-*tetrakis*(tricarbonylmangan) (**2a**): 4.23 g (11.7 mmol) **1a** wurden in 70 ml n-Hexan 2½ h unter Rückfluß gekocht. Aus der auf die Hälfte eingeeengten Reaktionslösung schied sich beim Abkühlen 3.6 g (91 %) analysenreines **2a** in Form braunroter Stäbchen ab, das sich oberhalb von 250 °C zersetzt, ohne zu schmelzen.

$(\text{C}_6\text{H}_9\text{MnO}_3\text{SSn})_4$ (334.8)₄ Ber. C 21.52 H 2.71 Mn 16.41 Gef. C 21.26 H 2.69 Mn 16.63

Tetrakis(μ_3 -trimethylstannylthio)-*tetrakis*(tricarbonylmangan) – Cyclohexan (1/1) (**2a** · C₆H₁₂): 500 mg (0.37 mmol) **2a** wurden in 25 ml Cyclohexan 20 min unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde heiß filtriert und auf 5 ml eingeeengt. Beim Abkühlen schied sich 505 mg (93 %) gelbe Fibern von **2a** · C₆H₁₂ ab, die sich oberhalb von 300 °C zersetzen, ohne zu schmelzen. Die Substanz wurde vor der Analyse mehrere Stunden bei Raumtemp. am Hochvak. belassen.

$(\text{C}_6\text{H}_9\text{MnO}_3\text{SSn})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$ (1423.6) Ber. C 25.32 H 3.37 Mn 15.44
Gef. C 24.84 H 3.34 Mn 14.86

¹⁹⁾ R. B. King und N. Welcman, Inorg. Chem. **8**, 2540 (1969).

²⁰⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 1569 (1976), nachstehend.

Erneute Umkristallisation dieser Substanz aus n-Hexan lieferte wieder spektroskopisch und analytisch reines **2a** zurück.

Di- μ -mercapto-bis(tetracarbonylmangan) (**3a**): Zu einer Lösung von 1.0 g (1.36 mmol) **1a** in 50 ml Äther wurde die äquivalente Menge HCl/Äther gegeben und $\frac{1}{2}$ h bei Raumtemp. gerührt. Eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet. Während sich die Lösung hellgelb färbte, schieden sich 480 mg (88 %) analysenreines **3a** in Form eines gelben Pulvers ab, das abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet wurde. Der Komplex **3a** (Zers. oberhalb von 145 °C) konnte aus CH₂Cl₂ mit Hilfe einer Soxhlet-Apparatur auch in Form von orange-roten Kristallen gewonnen werden.

(C₄HMnO₄S)₂ (200.1)₂ Ber. C 24.02 H 0.50 Mn 27.46 Gef. C 24.12 H 0.74 Mn 27.74

Di- μ -mercapto-bis(tetracarbonylrhenium) (**3b**): Zu einer Suspension von 580 mg (0.59 mmol) **1b** in 20 ml Äther wurde die äquivalente Menge HCl/Äther gegeben und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die hellgrüne Äthersuspension färbte sich bei HCl-Zugabe grau. Eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet. Das abgeschiedene graue Produkt wurde abfiltriert, mit Äther und 1,2-Dimethoxyäthan gewaschen, um unumgesetztes **1b** zu entfernen, und getrocknet. Man erhielt 305 mg (78 %) analysenreines **3b** (Zers. oberhalb von 175 °C) in Form eines grauen Pulvers.

(C₄HO₄ReS)₂ (331.3)₂ Ber. C 14.49 H 0.30 Re 56.21 Gef. C 14.65 H 0.66 Re 56.64

Tetra- μ_3 -mercapto-tetrakis(tricarbonylmangan) (**4a**): 500 mg (0.37 mmol) **2a** wurden in 10 ml Äther suspendiert. Nach Zugabe von 0.6 mmol HCl in Äther wurde 15 min bei Raumtemp. gerührt. Es entstand eine gelbe Lösung, die anschließend zur Trockne eingengt, mit 30 ml Benzol aufgenommen, filtriert und auf ungefähr 5 ml eingengt wurde. Das nach Zugabe von n-Hexan ausgefallene gelbe Produkt wurde noch zweimal aus Benzol durch Einengen und n-Hexan-Zugabe umkristallisiert und nach Abfiltrieren mit n-Hexan gewaschen. Man erhielt 60 mg (24 %) analysenreines **4a** (Zers. oberhalb von 170 °C) in Form eines luftempfindlichen gelben Pulvers.

(C₃HMnO₃S)₄ (172.0)₄ Ber. C 20.94 H 0.58 Mn 31.93
Gef. C 20.76 H 0.84 Mn 31.54
Mol.-Masse 671 (osmometr. in Aceton)

Tetra- μ_3 -mercapto-tetrakis(tricarbonylrhenium) (**4b**): Zu einer Suspension von 310 mg (0.17 mmol) **2b** in 25 ml Äther wurde die äquivalente Menge HCl/Äther gegeben und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Es entstand eine violette Lösung, die filtriert wurde, um nicht umgesetztes Ausgangsprodukt und abgeschiedene Nebenprodukte abzutrennen. Zugabe von CCl₄ zu der bis auf etwa 2 ml eingengten Ätherlösung ergab einen Niederschlag, der filtriert, mit CCl₄ und CHCl₃ gewaschen und getrocknet wurde. Man erhielt 105 mg (52 %) Rohprodukt in Form eines braun-violetten Pulvers. Dieses wurde ein zweites Mal in Äther gelöst, filtriert und mit CCl₄ ausgefällt. Es hinterblieben 60 mg (30 %) **4b** als grau-violettes Pulver (Zers. oberhalb von 180 °C), dessen Reinheit durch weitere Umkristallisationen nicht gesteigert werden konnte.

(C₃HO₃ReS)₄ (303.3)₄ Ber. C 11.87 H 0.33 Re 61.40 Gef. C 13.08 H 0.77 Re 60.53

syn-anti-Isomerisierungen: Es wurden klare Lösungen der Komplexe **3** hergestellt und aufbewahrt. Zur IR-Vermessung wurden die Lösungen zur Trockne eingengt und von den festen Rückständen KBr-Preßlinge angefertigt. IR-Spektren der Lösungen im CO-Valenzschwingungsbereich zeigten, daß keine Zersetzung eintrat.

Umwandlungen 4 \rightarrow 3: Jeweils 10–15 ml einer gesättigten Lösung der Komplexe **4** in CCl₄ wurden 2–3 d bei Raumtemp. im Autoklaven unter einem Druck von 130 at CO belassen. IR-Spektren der Lösungen zeigten dann nur noch die CO-Banden der Komplexe **3**. Es wurde zur Trockne eingengt (im Falle des Komplexes **4b** nach Filtration). IR-Spektren in KBr der zurückbleibenden Feststoffe zeigten im SH-Bereich für **3a** nur das *anti*-Isomere, für **3b** ein Gemisch beider Isomeren mit überwiegendem *anti*-Anteil an.

Umwandlungen 3 → 5: Eine gesättigte Lösung von **3a** in 10 ml CCl_4 wurde 2 d bei Raumtemp. im Autoklaven unter einem Druck von 200 at CO belassen. Anschließend wurde so schnell wie möglich (10 min) Druckausgleich herbeigeführt und ein IR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Dieses Spektrum im CO-Bereich und seine Veränderung mit der Zeit zeigt Abb. 2. Nach 30 min waren die CO-Banden von **5a** nicht mehr zu sehen. Dann wurde die Lösung zur Trockne eingengt. Ein IR-Spektrum des festen Rückstandes in KBr im SH-Bereich identifizierte diesen als ein Gemisch aus *syn*- und *anti*-**3a**, vgl. Abb. 1, b).

Die analoge Versuchsführung mit **3b** ergab auch bei Drücken bis zu 300 at CO keine Hinweise auf das Entstehen von **5b**.

Versuche zu den Umwandlungen 3 → 4: Jeweils 0.5 mmol der beiden Komplexe **3** wurden in 5 ml CCl_4 unter Rückfluß gekocht. Während der Reaktion aufgenommene IR-Spektren zeigten, daß nach 2 h alles **3** verbraucht und durch Substanzen mit den für den Strukturtyp C typischen zwei CO-Banden bei etwa 2020 und 1930 cm^{-1} ersetzt war. Aus den Lösungen ließen sich durch Einengen jeweils etwa 40 mg eines dunkelbraunen Pulvers isolieren, dessen IR-Spektren aber keine SH-Valenzschwingungsbanden mehr zeigten. Analoge Umsetzungen in anderen Lösungsmitteln liefen weniger eindeutig und unter Bildung dunkler Niederschläge.

[367/75]