

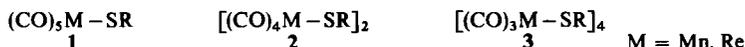
## Notiz zur Umwandlung schwefelverbrückter Carbonylkomplexe des Mangans und Rheniums mit CO unter Druck

Volker Küllmer und Heinrich Vahrenkamp\*

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

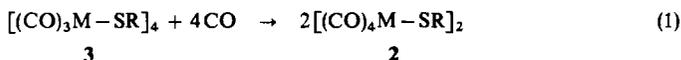
Eingegangen am 8. August 1975

Von den Carbonylkomplexen des Mangans und Rheniums mit RS-Liganden sind drei Typen bekannt<sup>1)</sup>:

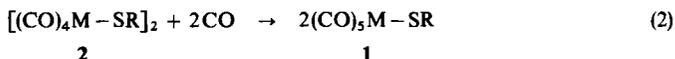


Diese Monomeren **1**, Dimeren **2** und Tetrameren **3** haben die in der vorstehenden Publikation<sup>2)</sup> angegebenen Strukturtypen A, B und C. Formal geht **2** aus **1** und **3** aus **2** hervor, indem der schwefelhaltige Ligand am Metall Carbonylgruppen substituiert. Dabei läuft die Reaktion **1** → **2** für die wenigen bekannten Fälle von **1** meist spontan bei Raumtemperatur ab<sup>3,4)</sup>, während die Umwandlung **2** → **3** erhöhte Temperaturen erfordert<sup>5,6)</sup> und nicht immer der beste Weg zu den Komplexen **3** ist<sup>1,7)</sup>.

Die umgekehrten Umwandlungen sollten gemäß Gl. (1) und (2) mit CO unter Druck ablaufen.



M = Mn, Re



Davon war unseres Wissens nur eine **2** → **1**-Umlagerung vergeblich versucht worden<sup>4)</sup>. Nachdem wir nun bei den Mercapto-Komplexen **2** und **3** (R = H) festgestellt hatten, daß diese Reaktionen in CCl<sub>4</sub>-Lösung bei hohem CO-Druck durchführbar sind<sup>2)</sup>, versuchten wir sie auch für einige andere Komplexe dieser Art. Dabei wählten wir die Substituenten R so, daß von ihnen ein möglichst großer Bereich der Elektronegativität erfaßt wurde. Die Tabelle, in der die Substituenten R nach steigendem Elektronenanzug angeordnet sind, gibt die Ergebnisse wieder.

<sup>1)</sup> E. W. Abel und B. C. Crosse, *Organomet. Chem. Rev.* **2**, 454 (1967).

<sup>2)</sup> V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **109**, 1560 (1976), vorstehend.

<sup>3)</sup> J. L. Davidson und D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1957.

<sup>4)</sup> A. G. Osborne und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1143.

<sup>5)</sup> A. G. Osborne und F. G. A. Stone, *Chem. Commun.* **1965**, 361.

<sup>6)</sup> H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **103**, 3580 (1970).

<sup>7)</sup> E. W. Abel und B. C. Crosse, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1141.

Tab.: Druckreaktionen der Komplexe 2 und 3 nach Gl. (1) und (2)  
 + bedeutet erfolgreiche Umsetzung, – bedeutet keine Umsetzung

R	Umsetzung 3 → 2		Umsetzung 2 → 1	
	M = Mn	M = Re	M = Mn	M = Re
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–	–	–	–
CH <sub>3</sub>	+	+	–	–
H <sup>2)</sup>	+	+	+	–
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	a)	a)	+	+

a) Die Komplexe 3 mit R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> konnten nicht hergestellt werden<sup>8)</sup>.

Diese Untersuchungen bestätigen den Zusammenhang zwischen Elektronenreichtum der Schwefel-Substituenten und Oligomerisationsneigung schwefelverbrückter Carbonylkomplexe<sup>1)</sup>. Nur mit den elektronenärmsten Schwefelliganden SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>4)</sup> und SCF<sub>3</sub><sup>3, 9)</sup> gelingt auf diesem wie auf anderen Wegen die Herstellung der monomeren Komplexe 1. Und bei dem elektronenreichsten Substituenten Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>6)</sup> lassen sich die tetrameren Komplexe 3, einmal gebildet, nicht mehr in 2 oder 1 zurückverwandeln. Die Substituenten CH<sub>3</sub> und H bilden einen Übergang zwischen den Extremen. Dabei korreliert die Neigung der Monomeren 1 zur Rückverwandlung in 2 auch gut mit ihren IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich. So liegt etwa der Schwerpunkt der E-Banden der Mangankomplexe 1 für R = H<sup>2)</sup> bei 2035, für R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>4)</sup> bei 2044 und für R = CF<sub>3</sub><sup>3)</sup> bei 2052 cm<sup>-1</sup>, entsprechend der in gleicher Richtung abnehmenden Elektronendichte am Schwefelatom und Geschwindigkeit der spontanen 1→2-Reaktion. Eine solche, der Spaltbarkeit der Komplexe entsprechende, Abfolge der ν(CO)-Banden ist auch bei den Mangan-Tetrameren 3 mit R = Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2016, 1934 cm<sup>-1</sup>)<sup>6)</sup>, mit R = CH<sub>3</sub> (2019, 1947 cm<sup>-1</sup>)<sup>7)</sup> und mit R = H (2023, 1950 cm<sup>-1</sup>)<sup>2)</sup> vorhanden, aber weniger ausgeprägt.

Für R = H läuft die Umsetzung (2) nur für den Mangankomplex ab, und für R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> bildet sich die Manganverbindung 1 schneller und sauberer als die Rheniumverbindung. Das ist nicht in Übereinstimmung mit den thermischen Stabilitäten bekannter Monomere 1<sup>3, 4, 9)</sup>, die jeweils für die Rheniumverbindungen höher sind. Eine naheliegende Erklärung dafür bietet sich nicht an. Sie könnte darin liegen, daß Substitutionen an Mangan-Carbonyl-Komplexen meist schneller verlaufen als entsprechende Reaktionen mit Rheniumverbindungen. Die dabei beobachteten Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien<sup>10-13)</sup> sind aber nicht ausgeprägt genug, um das völlige Ausbleiben der Reaktion (2) für [(CO)<sub>4</sub>Re–SH]<sub>2</sub> zu erklären.

Die hier beschriebenen Druckreaktionen liefern bekannte Komplexe. Den Nutzen der Methode sehen wir darin, daß sie auch Verbindungen des Typs 1 und 2 zugänglich machen sollte, die durch direkte Synthese nicht zu erhalten sind. Dabei sollte den Trimethylstannythio-Komplexen des Typs 2 und 3 Bedeutung als Zwischenstufen zukommen.

<sup>8)</sup> E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse und G. V. Hutson, J. Chem. Soc. A 1968, 687.

<sup>9)</sup> R. B. King und N. Welcman, Inorg. Chem. 8, 2540 (1969).

<sup>10)</sup> G. A. Junk, H. J. Svec und R. J. Angelici, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5758 (1968).

<sup>11)</sup> F. Zingales, M. Graziani, F. Faraone und U. Belluco, Inorg. Chim. Acta 1, 172 (1967).

<sup>12)</sup> D. A. Brown und R. T. Sane, J. Chem. Soc. A 1971, 2088.

<sup>13)</sup> F. Zingales, U. Sartorelli und A. Trovati, Inorg. Chem. 6, 1246 (1967).

## Experimenteller Teil

Im folgenden wird je ein typisches Beispiel einer 2 → 1 bzw. einer 3 → 2-Umwandlung wiedergegeben.

*Umwandlung von Bis[tetracarbonyl(pentafluorphenylthio)mangan]:* Eine Lösung von 5 mg (0.007 mmol)  $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{SC}_6\text{F}_5]_2$  in 5 ml  $\text{CCl}_4$  wurde unter Argon in einem Schlenkrohr im Autoklaven 3 d bei Raumtemp. unter einem Druck von 235 at CO belassen. Danach wurde bei Raumtemp. i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der hinterbliebene gelbe Feststoff IR-spektroskopisch als  $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SC}_6\text{F}_5$ <sup>14)</sup> identifiziert. Er verwandelte sich beim Erwärmen in Lösung wieder in den dimeren Ausgangskomplex zurück.

*Umwandlung von Tetrakis[tricarbonyl(methylthio)rhenium]:* 5 mg (0.004 mmol)  $[(\text{CO})_3\text{Re}-\text{SCH}_3]_4$  wurden wie oben in 4 ml  $\text{CCl}_4$  5 d unter einem Druck von 250 at CO gehalten. Das IR-Spektrum der Lösung und die Isolierung des Produktes durch Eindampfen zur Trockne zeigten auch hier quantitative Umwandlung in  $[(\text{CO})_4\text{Re}-\text{SCH}_3]_2$ <sup>14)</sup> an.

<sup>14)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3563 (1970).

[368/75]