

Zur Darstellung von $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SOF}_2$ und $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$

Mathias Höfler* und Arnim Baitz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 11. Februar 1976

Ausgehend von $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ läßt sich mit Thionylhalogeniden nur $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SOF}_2$ darstellen. Durch Spaltung der S–N-Bindung kann aus $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ nur $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SO}_2$ gewonnen werden, jedoch kein Thionylhalogenid-Komplex. Aus $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ und SR'_2 ($\text{R}' = \text{NR}_2, \text{SiR}_3, \text{SnR}_3$) oder S_8 bildet sich der dimere Komplex $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}$, der sich mit Luftsauerstoff leicht zu $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$ oxidieren läßt, einem Komplex mit einer SO-Brücke.

Synthesis of $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SOF}_2$ and $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$

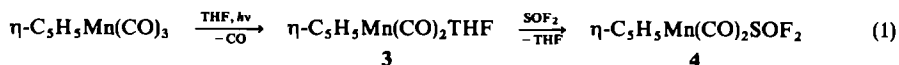
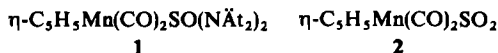
Only $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SOF}_2$ can be synthesized starting from $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ and thionyl halides. By splitting the S–N bond in $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{NET}_2)_2$ only $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SO}_2$ can be prepared, but no thionylhalide complexes. $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ reacts with SR'_2 ($\text{R}' = \text{NR}_2, \text{SiR}_3, \text{SnR}_3$) or S_8 to yield the dimeric complex $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}$, which is easily oxidized by air to $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$, a complex with an SO bridge.

Wie die Verbindungen des dreiwertigen Phosphors eignen sich auch die des vierwertigen Schwefels als Liganden für Übergangsmetallkomplexe. Nachdem sich die Säurespaltung von P–N-Bindungen als sehr vorteilhaft zur Darstellung von Halogenphosphinkomplexen erwiesen hatte¹⁾, versuchten wir auf analoge Weise, SOX_2 -Komplexe von $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ darzustellen ($\text{X} = \text{Halogen}$). Der Ausgangskomplex $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ (1) läßt sich leicht durch Ligandenaustausch in Form eines stabilen grünen Feststoffes aus dem photochemisch zugänglichen $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (3)²⁾ darstellen. An der Luft wandelt sich 1 langsam in $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SO}_2$ (2) um. Sämtliche Umsetzungen von 1 mit Fluor-, Chlor- und Cyanwasserstoff führten jedoch unter den angewandten Bedingungen entweder zu keiner Reaktion oder zur Zersetzung. Als einziges Reaktionsprodukt konnten kleine Mengen von 2 isoliert werden. Lediglich bei der Reaktion von 1 mit Halogenwasserstoffen in absolutem Äthanol entsteht das bereits bekannte 2³⁾ in quantitativer Ausbeute.

¹⁾ M. Höfler und M. Schnitzler, Chem. Ber. 105, 1133 (1972); M. Höfler und W. Marre, Angew. Chem. 83, 174 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 187 (1971); Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume, Angew. Chem. 81, 533 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 522 (1969).

²⁾ W. Strohmeier und K. Gerlach, Chem. Ber. 94, 388 (1961).

³⁾ W. Strohmeier und J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 97, 1871 (1964).



Versuche, die gewünschten Thionylhalogenidkomplexe photochemisch darzustellen, führten nur mit SOF_2 zum Erfolg (Gl. 1).

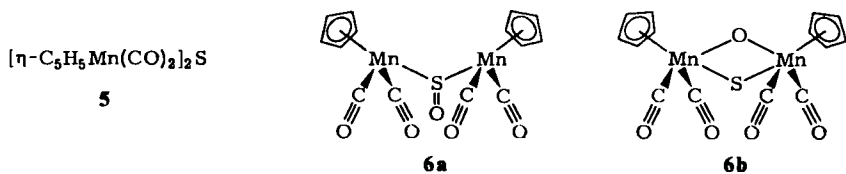
Man erhält **4** in Form dunkelgrüner Kristalle. Es gelang nicht, das Fluor gegen andere Gruppen auszutauschen. Bei der Umsetzung von $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit Thionylchlorid tritt Zersetzung unter Abscheidung von MnCl_2 ein.

Entsprechend der C_s -Symmetrie (Liganden als Punktmassen betrachtet) der Komplexe **1** und **4** beobachtet man stets zwei Banden im CO-Valenzschwingungsbereich, deren Lage von der Elektronegativität der an den Schwefel gebundenen Reste abhängt (ν_{CO} [cm^{-1}] in CCl_4 : **1** 1955 sst, 1895 sst; **4** 2018 sst, 1955 sst). Die SO-Valenzschwingungen liegen bei 1127 (**1**) und 1276 cm^{-1} (**4**).

Der massenspektrometrische Abbau von **1** bei 20 eV ist sehr einfach. Neben dem Molekülpeak tritt mit größter Intensität $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ auf. Daneben findet mit wesentlich geringerer Wahrscheinlichkeit eine Fragmentierung des $\text{SO}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ -Liganden unter Abspaltung einer Diäthylaminogruppe statt. Weitere Abbauprodukte sind nur noch mit sehr geringer relativer Intensität (max. 4%) zu beobachten.

Während also beim Komplex **1**, der einen wesentlich besseren Donorliganden enthält als **4**, die CO-Eliminierung dominiert, erfolgt im 20-eV-Spektrum von **4** die Abspaltung der CO- und des SOF_2 -Liganden mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit. Dies ist in Einklang mit dem geringeren Donor-, aber stärkeren Akzeptorvermögen des SOF_2 -Liganden, verglichen mit $\text{SO}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$. Bei **4** findet sich auch die für Verbindungen dieser Art ungewöhnliche Abspaltung nur einer CO-Gruppe (relative Intensität von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{SOF}_2^+$ 20%), während bei **1** nur die übliche gekoppelte Eliminierung beider CO-Gruppen zu beobachten ist.

Ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten als die Verbindungen des vierwertigen Schwefels zeigen die des zweiwertigen gegenüber $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$. Während die Hexacarbonyle des Chroms, Wolframs und Molybdäns stabile Komplexe der Form $(\text{CO})_5\text{M}-\text{S}(\text{ER}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bilden⁴⁾, reagiert $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (**3**) mit den Verbindungen $\text{S}(\text{NR}_2)_2$, $\text{S}_2(\text{NR}_2)_2$, $\text{S}(\text{SiR}_3)_2$, $\text{S}(\text{SnR}_3)_2$ und S_8 stets unter Dimerisierung zu **5**⁵⁾.



⁴⁾ H. Schumann, O. Stelzer, R. Weis, R. Mohtachemi und R. Fischer, Chem. Ber. 106, 48 (1973).

⁵⁾ E. O. Fischer und R. Schneider, unveröffentlicht; vgl. R. Schneider, Dissertation, Techn. Hochschule München 1968.

Durch Oxidation mit Luftsauerstoff entsteht aus dem extrem luftempfindlichen **5** ein Komplex mit der Bruttozusammensetzung $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$, für den die Strukturen **6a**, **b** in Betracht gezogen werden müssen.

Im Bereich der CO-Valenzfrequenzen treten im Einklang mit der angenommenen C_{2v} -Symmetrie drei Banden auf, die gegenüber **5** geringfügig nach höheren Wellenzahlen verschoben sind (ν_{CO} [cm^{-1}] in Hexan: **5** = 2020 st, 1965 st, 1945 sst; **6** = 2025 st, 1970 sst, 1950 st). Wegen gleicher Symmetrie kann jedoch nicht zwischen den Strukturen **6a** und **b** unterschieden werden. Eine bei 1045 cm^{-1} neu auftretende Bande liegt in dem Bereich, in dem eine SO-Valenzschwingung zu erwarten ist⁶⁾, und wird dieser zugeordnet.

Das Massenspektrum von **6** kann am besten beim Vorliegen der Struktur **6a** interpretiert werden. Ausgehend von M^+ findet sich zwar $M^+ - 16$, nicht jedoch $M^+ - 32$. Das gleiche trifft auch für $M^+ - 2\text{CO}$ sowie für $M^+ - 4\text{CO}$ zu. Weiterhin finden sich im Massenspektrum alle Zerfallsprodukte des Schwefelmonoxids⁷⁾: S_n ($n = 1-8$), SO_2 und S_2O . Wir nehmen daher an, daß **6** die Konstitution **6a** mit der Schwefelmonoxidbrücke besitzt. Ob bei diesem Komplex eine Mn-Mn-Bindung vorliegt oder nicht, kann auf Grund der bisher verfügbaren Daten nicht entschieden werden. Der Komplex **6** ist weitgehend luftstabil, seine Farbe gleicht in festem und gelöstem Zustand sehr stark der des Kaliumpermanganats. Im Hochvakuum ist er bei $100-120^\circ\text{C}$ sublimierbar.

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danken wir für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Stickstoff und in absolutierten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Zur Darstellung der Derivate wurden jeweils 2.5 g (13 mmol) $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 330 ml THF in einer Bestrahlungsapparatur mit Zwangsumwälzung der Firma Normag bei ca. 0°C 6–8 h mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bestrahlt. Dabei entsteht eine dunkelrote Lösung von $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (**3**)²⁾, die zur weiteren Verarbeitung in einen eisgekühlten Kolben übergeführt wird.

1. Dicarbonyl($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)/thionylbis(diäthylamid)mangan(I) (**1**): Man fügt zur Lösung von 3.4 g (20 mmol) $\text{SO}(\text{N}(\text{Et})_2)_2$ ⁸⁾ und läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen, bis die rote Farbe nach grün umgeschlagen ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das verbleibende Öl bei -30°C mit Pentan/Äther (10 : 1) über eine Silicagel-Säule (100 cm \times 1 cm) chromatographiert. Die erste Fraktion besteht aus überschüssigem Ligand, die zweite aus $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, dann folgt **1** in breiter Front. Nach Abziehen des Laufmittels erhält man **1** in Form dunkelgrüner Kristalle, gut löslich in Äther, Aceton und THF, mäßig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Ausb. 1.2 g (29%), Schmp. 55°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{MnN}_2\text{O}_3\text{S}$ (368.2) Ber. C 48.88 H 6.84 Mn 14.92 N 7.61
Gef. C 48.3 H 6.9 Mn 15.1 N 7.3
Mol.-Masse 368 (massenspektrometr.)

⁶⁾ G. Schmid, G. Ritter und T. Debaerdemaeker, Chem. Ber. 108, 3008 (1975).

⁷⁾ P. W. Schenk und R. Steudel, Angew. Chem. 77, 437 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 402 (1965).

⁸⁾ M. Michaelis und H. Schindler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 1016 (1895).

2. *Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)(schwefeldioxid)mangan(I)* (2): In eine Lösung von 0.50 g (1.5 mmol) **1** in 200 ml wasserfreiem Äthanol wird ein getrockneter Strom von HCl-Gas geleitet, bis die grüne Farbe in gelb umgeschlagen ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 60°C i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 0.30 g (92%), nach dem IR- und Massenspektrum mit authent. Substanz²⁾ identisch. Orangegelbe Kristalle, Zers.-P. 80°C (Lit.²⁾ Zers.-P. 80°C).

3. *Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)(thionylfluorid)mangan(I)* (4): Man fügt zur Lösung von 3 g (23 mmol) SOF₂⁹⁾, gelöst in 20 ml THF, und läßt unter Rühren erwärmen, bis die Farbe nach grün umgeschlagen ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das feste Rohprodukt bei -20°C über Silicagel mit Pentan/Äther (8:1) wie oben chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben dunkelgrüne Kristalle zurück, die sich gut in Äther, Aceton und THF und mäßig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen lösen. Ausb. 1.1 g (33%), Zers.-P. 50°C.

C₇H₃F₂MnO₃S (262.1) Ber. C 32.06 H 1.92 Mn 20.97

Gef. C 31.6 H 2.0 Mn 20.2 Mol.-Masse 262 (massenspektrometr.)

4. *μ-Schwefel-bis[dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)mangan(I)]* (5): Von den im Text genannten Liganden eignen sich S₂(NÄt₂)₂ und S₈ am besten zur Darstellung von **5**, da sie am einfachsten zugänglich sind. 3.6 g (20 mmol) S₂(NÄt₂)₂ werden zur THF-Lösung von **3** gegeben, dann wird bis zum Farbumschlag nach grün gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie an Silicagel mit Pentan/Äther (10:1) bei -20°C (Säule 100 cm × 1 cm) wird das Produkt i. Hochvak. sublimiert (dabei muß das Heizbad bereits auf 120°C vorgeheizt sein). Es scheiden sich am Kühlfinger dunkelgrüne Kristalle von **5** ab. Ausb. 0.80 g (31%), Eigenschaften und Spektren mit den in der Literatur⁵⁾ angegebenen Werten übereinstimmend. Schmp. 80°C (Lit.⁵⁾ 81°C, Zers.), Mol.-Masse 384 (massenspektrometr.).

Zur Darstellung mit Schwefel wird dieser in CS₂ gelöst und zu **3** gegeben. Die Reaktion verläuft jedoch träger als die oben beschriebene, die Ausb. liegt nur bei 20%.

5. *μ-Schwefelmonoxid-bis[dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)mangan(I)]* (6a): Durch eine Lösung von **5** in Äther oder THF wird Luft geleitet, bis die grüne Farbe über eine blaue Mischfarbe ganz in ein permanganatartiges Violett übergegangen ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird die Substanz in kleinen Portionen Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und i. Vak., bis zur beginnenden Abscheidung eingengt. Dann erhält man über Nacht im Gefrierschrank feine, schwarzviolette Nadeln. **6a** löst sich gut in Äther, Aceton und THF, mäßig in Pentan und Hexan und schlecht in Cyclohexan. Zers.-P. 130°C, Ausb. 70%.

C₁₄H₁₀Mn₂O₃S (400.0) Ber. C 42.00 H 2.52 Mn 27.47 Gef. C 41.6 H 2.7 Mn 27.2

Mol.-Masse 400 (massenspektrometr.)

⁹⁾ C. W. Tullock und D. D. Coffmann, J. Org. Chem. **25**, 2016 (1960).