

Metallorganische Lewis-Basen, XXX¹⁾

Monomere und dimere Mercapto-Carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit $P(CH_3)_3$ -Liganden

Volker Küllmer und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 2. Februar 1977

Die dimeren Komplexe $[(CO)_4M-SX]_2$ ($M = Mn, Re; X = H, CH_3, Sn(CH_3)_3$) (1, 2) reagieren mit Trimethylphosphin unter CO-Substitution und Spaltung der Dimeren. Dabei entstehen je nach den Reaktionsbedingungen die Komplexe $[(CH_3)_3P(CO)_3M-SX]_2$ (3, 4) oder $[(CH_3)_3P]_2(CO)_3M-SX$ (6, 7). Für $M = Mn$ tritt zusätzlich der Komplex $[(CH_3)_3P]_2(CO)_5Mn_2(SX)_2$ (5) auf, für den eine Metall-Metall-Bindung und eine verbrückende CO-Gruppe angenommen werden. Die Verbindungen der einzelnen Typen sind ineinander zu überführen durch HCl-Spaltung der S-Sn-Komplexe und Diazomethan-Reaktion der S-H-Komplexe. Die monomeren Bis-Phosphin-Komplexe treten in Form der *fac*- und der *mer-trans*-Isomeren auf.

Organometallic Lewis Bases, XXX¹⁾

Monomeric and Dimeric Mercapto Carbonyl Complexes of Manganese and Rhenium with $P(CH_3)_3$ Ligands

The reaction of the dimeric complexes $[(CO)_4M-SX]_2$ ($M = Mn, Re; X = H, CH_3, Sn(CH_3)_3$) (1, 2) with trimethylphosphine results in CO substitution and cleavage of the dimers with formation of the complexes $[(CH_3)_3P(CO)_3M-SX]_2$ (3, 4) or $[(CH_3)_3P]_2(CO)_3M-SX$ (6, 7) depending on the reaction conditions. For $M = Mn$ the additional complex type $[(CH_3)_3P]_2(CO)_5Mn_2(SX)_2$ (5) occurs for which a metal-metal bond and a bridging CO group is assumed. The compounds of each type can be interconverted by HCl cleavage of the S-Sn complexes or diazomethane reaction of the S-H complexes. The monomeric bis-phosphine complexes exist as *fac* and *mer-trans* isomers.

Die Zahl stabiler monomerer Mercapto-Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe ist begrenzt²⁾. Der Grund dafür liegt in der mit der Basizität des Schwefels verbundenen ausgeprägten Neigung der Komplexe zur Cluster-Aggregation³⁾ unter CO-Abspaltung. So kennt man bei den reinen Metallcarbonylen bis jetzt nur einen bei Raumtemperatur existenzfähigen monomeren Mercapto-Komplex, die Verbindung $(CO)_5Re-SCF_3$ ^{4,5)}.

¹⁾ XXIX. Mittel.: H. Beurich und H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. (S), 1977, 98; (M), 1977, 1069.

²⁾ E. W. Abel und B. C. Crosse, Organomet. Chem. Rev. 2, 454 (1967).

³⁾ Vgl. H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).

⁴⁾ R. B. King und N. Welcman, Inorg. Chem. 8, 2540 (1969).

⁵⁾ Vgl. V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 109, 1569 (1976).

Zur Stabilisierung der Monomeren gibt es zwei Möglichkeiten. Einmal kann man die Basizität des Schwefels senken, indem man elektronenziehende Substituenten^{4,6)} einführt oder ein freies Elektronenpaar⁷⁾ blockiert. Zum anderen sollte die CO-Substitutionsneigung der Metalle durch Einführung elektronenreicher Liganden wie Cyclopentadienyl⁸⁾ oder Phosphine⁹⁾ geringer werden. Für die Komplexe des Mangans und Rheniums bewirkt ersteres die Stabilisierung der Verbindung $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{SCF}_3$. Letzteres ist für diese Komplexe zwar auch für ein Beispiel, die Verbindung (diphos)- $(\text{CO})_3\text{Re}-\text{SC}_6\text{F}_5$ ^{10,11)}, demonstriert, jedoch nicht weiter auf seine Möglichkeiten untersucht worden.

Da die monomeren Mercapto-Carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums synthetische Vielseitigkeit als metallorganische Lewis-Basen erwarten lassen, haben wir ihre Darstellung durch Spaltung der dimeren Komplexe **1** und **2** mit dem sehr stark nucleophilen Liganden Trimethylphosphin untersucht. Über die dabei aufgefundenen neuen Verbindungen berichtet die vorliegende Arbeit.

Die Komplexe $[(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CO})_3\text{M}-\text{SX}]_2$

Der erste Schritt bei der Reaktion von **1** und **2** mit Trimethylphosphin ist nicht die Öffnung des Metall-Schwefel-Vierrings unter Bildung der Monomeren $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{M}-\text{SX}$, sondern die Substitution je einer CO-Gruppe an den beiden Metallatomen. Das entspricht nicht den Erfahrungen bei den halogenverbrückten Komplexen $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{Hal}]_2$, die mit den verschiedensten Liganden L unter primärer Bildung der Komplexe $\text{L}(\text{CO})_4\text{MHal}$ reagieren¹²⁻¹⁴⁾. Offensichtlich ist die Brücken-Donorbindung des Schwefels in den Komplexen **1** und **2** stabiler als die der Halogenatome. Von den aus **1** und **2** so gebildeten Zweikernkomplexen **3** und **4** konnten die Vertreter **b** und **c** isoliert werden. Die SH-verbrückten Komplexe **3a** und **4a** entzogen sich durch schnelle Weiterreaktion mit Trimethylphosphin der Entdeckung, konnten aber indirekt (s. u.) gewonnen werden.

Die Verbindungen **3** und **4** sind farblos, gelb oder braun, im festen Zustand meist luftstabil, in Lösung aber sehr oxidationsempfindlich. Die Rheniumverbindungen sind über längere Zeit stabil, während die Manganverbindungen nur bei tiefer Temperatur isolierbar sind und in Lösung bei Raumtemperatur rasche Umwandlung und CO-Abspaltung (s. u.) erleiden. Beide SH-Komplexe **3a** und **4a** werden von halogenierten Kohlenwasserstoffen und basischen organischen Lösungsmitteln zersetzt. Gegenseitige Umwandlungen demonstrieren die Verwandtschaft der einzelnen Komplexe **3** und **4**. So ließen sich die $\text{SSn}(\text{CH}_3)_3$ -Vertreter **3c** und **4c** in der üblichen Weise⁵⁾ mit HCl in Ether unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in die SH-Vertreter **3a** und **4a** überführen, die aus **1a** und **2a** mit Trimethylphosphin nicht zugänglich sind. Diese wiederum setzten sich mit Diazomethan

⁶⁾ J. L. Davidson und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1957.

⁷⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 1471 (1972).

⁸⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 4, 482 (1965).

⁹⁾ W. Hieber und K. Heinicke, Z. Naturforsch., Teil B 16, 554 (1961).

¹⁰⁾ E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse und G. V. Hutson, J. Chem. Soc. A 1968, 687.

¹¹⁾ A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1966, 1143.

¹²⁾ E. W. Abel und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 1501.

¹³⁾ F. Zingales, U. Sartorelli, F. Canziani und M. Raveglia, Inorg. Chem. 6, 154 (1967).

¹⁴⁾ F. Faraone, S. Sergi und R. Pietropaolo, J. Organomet. Chem. 24, 453 (1970).

Bei der Umwandlung von **4a** in sein anderes Isomeres (s. o.) tritt gleichzeitig eine Anreicherung der Komponente mit *syn*-Stellung der beiden SH-Gruppen ein. Die Komplexe **3a** und **4a** verhalten sich dabei wie ihre Mutterkomplexe **1a** und **2a**⁵⁾.

3. Die NMR-Spektren der Komplexe scheinen weniger Aussagekraft zu haben. Denn obwohl aus den IR-Spektren im $\nu(\text{SH})$ -Bereich hervorgeht, daß bei **4a** Isomerengemische vorliegen, taucht in den NMR-Spektren jeweils nur ein SH-Triplett auf (Tab. 1). Die Annahme, daß Inversion an den Schwefelatomen für die IR-Spektroskopie nicht schnell genug ist, die NMR-Spektren aber täuschend einfach macht, muß hierbei verneint werden, denn von den Mutterkomplexen **1a** und **2a**⁵⁾ lassen sich *syn*- und *anti*-Isomere isolieren. Ähnlich zeigen auch die einfacheren Komplexe $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{SR}]_2$ trotz wahrscheinlicher *syn-anti*-Isomerie durch die SR-Gruppen stets nur ein SR-NMR-Signal^{15a)}. Dementsprechend fällt es schwer, die Tatsache, daß alle Komplexe **3** und **4** nur je ein Signal für die Gruppen X und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zeigen, zur eindeutigen Festlegung auf die Isomeren A oder C zu verwenden. Die Triplettts für die X-Gruppen belegen bei **3a**, **4a**, **3b** und **4b** nur, daß für je eine X-Gruppe die beiden Phosphoratome chemisch äquivalent sind.

4. Ein chemisches Argument zur Strukturfestlegung ist die Annahme, daß bei der gegenseitigen Umwandlung der Komplexe **3** bzw. **4** die Konfiguration am Schwefel erhalten bleibt. Zusammen mit den unter 1. und 2. gemachten Aussagen würde daraus folgen, daß alle Komplexe **3** und **4** zunächst als die Isomeren B mit *syn*-Stellung der Phosphinliganden und *anti*-Stellung der X-Gruppen anfallen. Die Nichtübereinstimmung mit den NMR-Daten belegt aber auch diese Aussage mit einem Vorbehalt.

Tab. 1. IR- und NMR-Daten der Komplexe $[(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CO})_3\text{M}-\text{SX}]_2$ (**3**, **4**)

X	Komplex	CO (IR) ν (cm ⁻¹)			SH (IR) ν (cm ⁻¹)		$\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (NMR) δ (ppm) (J_{PH} [Hz])	X (NMR) δ (ppm) (J [Hz])
H	3a	2027 m 1934 st	2002 m 1915 sst	1953 s	2480 st	1.08 (8.0)	-2.97 (15.0)	
H	<i>syn-4a</i>	2039 m 1931 st	2018 s 1911 sst	1952 s	2475 sst 2524 s	1.09 (8.2)	-1.13 (11.5)	
H	<i>anti-4a</i>	2019 sst	1930 st	1915 sst	2380 st 2400 m	1.33 (8.4)	-1.25 (12.0)	
CH ₃	3b	2019 st 1924 st	1998 m 1908 sst	1944 m		1.12 (8.2)	2.15 (1.0)	
CH ₃	4b	2027 st 1921 st	2007 m 1910 sst	1943 s		1.17 (8.4)	2.67 (1.0)	
Sn(CH ₃) ₃	3c	2017 st 1921 st	1998 m 1901 st	1939 s		1.22 (8.2)	0.62 (-)	
Sn(CH ₃) ₃	4c	2021 m 1915 st	2001 m 1897 sst	1935 s		1.05 (8.4)	0.58 (-)	

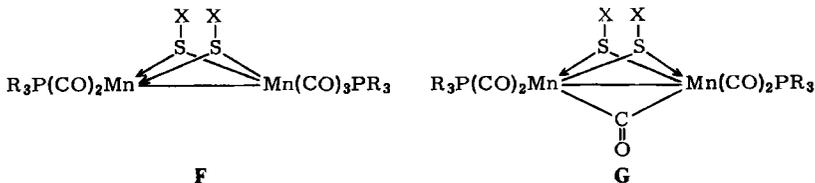
Ein Massenspektrum von *syn-4a* belegt Molekülgröße und Zusammensetzung dieser Verbindungen. Es zeigt bei 70 eV und 90°C den Molekülpeak, den schrittweisen Verlust aller sechs CO-Gruppen und prominente Molekülbruchstücke wie $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Re}_2\text{S}_2$

^{15a)} H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3580 (1970).

und dessen Einzelteile. Ausgehend vom monomeren Bruchstück $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CO})_3\text{ReSH}$ tritt noch eine zweite Fragmentierungsreihe auf.

Die Mangankomplexe $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_5\text{Mn}_2(\text{SX})_2$

Die Mangankomplexe **3** sind thermolabil und wandeln sich bereits bei Raumtemperatur in Lösung unter CO-Abspaltung um. Hauptprodukt dieser Umwandlungen sind bei **3b** und **c** die neuen Komplexe **5b** und **c**, bei **3a** entsteht **5a** nur in sehr geringer Menge neben unidentifizierten Zersetzungsprodukten. Die Komplexe **5** sind schwarz bis dunkelrot und in festem Zustand luftstabil. Bei den Rheniumkomplexen **4** ließ sich auch durch Erhitzen bis zur Zersetzung keine analoge Umwandlung erzielen. Entsprechend der Zersetzlichkeit der Komplexe **3** führte auch die Trimethylphosphinreaktion der Mangankomplexe **1b** und **c** bei Raumtemperatur direkt zu den Verbindungen **5b** und **c**. Ein bequemerer Weg zum SH-Komplex **5a** war wiederum die HCl-Reaktion von **5c**. Und auch die Diazomethan-Reaktion von **5a** zu **5b** belegte erneut den strukturellen Zusammenhang dieser Komplexe.



Den Ausschlag zu der gewählten Formulierung der Komplexe **5** gab das Massenspektrum von **5a**. Es zeigt bei 70 eV und 50°C als häufigstes Bruchstück $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Mn}_2\text{S}_2$ neben dem Molekülpeak und dem üblichen schrittweisen CO-Abspaltungsmuster, dazu deutlich die Fragmente $(\text{CH}_3)_3\text{PMn}_2\text{S}_2$ und Mn_2S_2 .

Tab. 2. IR- und NMR-Daten der Komplexe $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_5\text{Mn}_2(\text{SX})_2$ (**5**)

X	CO (IR)				P(CH ₃) ₃ (NMR)		X (NMR)		
	ν (cm ⁻¹)	δ (ppm)	J_{PH} (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)				
H	5a ^{a)}	1995 st	1957 st	1913 sst	1842 s	1.13	9.0	-2.38	2.5
CH ₃	5b	1985 sst	1949 sst	1905 sst	1834 s	1.19	9.6	1.65	1.1
Sn(CH ₃) ₃	5c	1975 st	1947 sst	1891 sst	1843 s	1.29	9.6	0.50	-

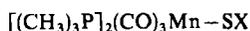
^{a)} $\nu(\text{SH}) = 2530 \text{ cm}^{-1}$.

Auf Grund der 18-Elektronen-Regel sind die Komplexe **5** mit Metall-Metall-Bindung zu formulieren. Dabei kommen die zweifach verbrückte Struktur **F** und die dreifach verbrückte Struktur **G** in Frage. Für **F** erwartet man zwei NMR-Signale für die $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden. Es wird aber für sie nur ein NMR-Signal beobachtet (Tab. 2), womit Struktur **G** zu bevorzugen ist. Zwar sind in den IR-Spektren der Komplexe **5** (Tab. 2) die Absorptionen der Brücken-CO-Gruppen recht schwach. Doch wurde diese Beobachtung auch für die

Komplexe $(\text{CH}_3)_2\text{GeMn}_2(\text{CO})_9$ ¹⁶⁾ und $[(\text{CF}_3)_2\text{CN}]_2\text{Mn}_2(\text{CO})_7$ ¹⁷⁾ gemacht, bei denen die Brückenstellung der CO-Gruppen durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen ist. Die weiteren IR- und NMR-Daten der Komplexe 5 sind mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang, die Lagen der NMR-Signale belegen die Verwandtschaft der Komplexe 3 und 5.

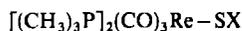
Die monomeren Komplexe $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_3\text{M}-\text{SX}$

Die Weiterreaktion der Komplexe 1–4 mit überschüssigem Trimethylphosphin war für die Vertreter **a** und **b** ohne Schwierigkeiten möglich. Sie lieferte die gesuchten monomeren Organometall-Mercaptide **6** und **7**. Von den Trimethylzinn-schwefelkomplexen konnte **7c** nicht und **6c** nur in unreiner Form erhalten werden. Dagegen waren bei den Umsetzungen der SH-Komplexe **1a** und **2a** auch unter sehr schonenden Bedingungen die Monomeren **6a** und **7a** die einzigen Produkte. Dies läßt darauf schließen, daß die Raumbeanspruchung der Gruppen X die Neigung der intermediären Komplexe **3** bzw. **4** zur Spaltung steuert. Bei den Mn–SH-Verbindungen ließ sich zeigen, daß alle denkbaren Wege zu **6a** möglich sind. Es sind dies die Reaktionen der drei Komplexe **1a**, **3a** und **5a** mit Trimethylphosphin und die Spaltung von **6c** mit HCl. Letztere Reaktion diente gleichzeitig als Beweis für die Identität von **6c**. Die Sn–S-Bindung in **6c** ließ sich unter Bildung von **6a** nicht nur mit HCl, sondern erstaunlicherweise auch bei der versuchten chromatographischen Reinigung an i. Hochvak. bei 180°C getrocknetem Kieselgel und sogar durch Wasser spalten. Einfache Zinn-Schwefel-Verbindungen sind dagegen hydrolysestabil¹⁸⁾.



6

a: X = H



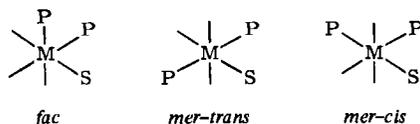
7

b: X = CH₃

c: X = Sn(CH₃)₃

Die farblosen bis gelben Komplexe **6** und **7** sind thermisch und gegen Oxidation erstaunlich stabil. So zersetzen sich **6a** und **7a** erst bei 70 bzw. 100°C und werden selbst in Lösung nur sehr langsam oxidiert. Eine osmometrische Molekülmassebestimmung von **6a** bestätigte den monomeren Charakter dieser Verbindungen.

Die Stellung der Liganden in den oktaedrischen Komplexen **6** und **7** erlaubt wieder drei Isomere:



Das Studium der vergleichbaren Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M}-\text{Hal}$ (M = Mn, Re; Hal = Cl, Br, I)¹⁹⁾ lehrt dabei, daß das *mer-cis*-Isomere unwahrscheinlich ist und im wesentlichen

¹⁶⁾ K. Triplett und M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5747 (1975).

¹⁷⁾ M. R. Churchill und K. K. G. Lin, Inorg. Chem. **14**, 1675 (1975).

¹⁸⁾ E. W. Abel und D. W. Brady, J. Chem. Soc. **1965**, 1192.

¹⁹⁾ Vgl. R. H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 841, sowie darin zitierte Arbeiten.

die *fac*- und *mer-trans*-Isomeren in Frage kommen. Diese sollten sich NMR-spektroskopisch nicht identifizieren lassen, da in beiden äquivalente Phosphinliganden vorliegen. Ebenfalls erwartet man für beide die gleiche Zahl von 3 IR-aktiven CO-Valenzschwingungsbanden. Die relativen Intensitäten dieser Banden unterscheiden jedoch die Isomeren²⁰⁾.

Die auf Grund dieser Erfahrungen vorgenommene spektroskopische Untersuchung der Komplexe **6** und **7** ergab, daß sie zunächst als *fac*-Isomere gebildet werden. Nur die kinetisch inerten Rheniumkomplexe **7a** und **b** konnten aber als solche isoliert werden, während die *fac*-Mangankomplexe **6a** – **c** nur spektroskopisch identifiziert werden konnten. In Lösung lagerten sich **6a** und **7a** rasch und vollständig zu den *mer-trans*-Isomeren um, die beide isolierbar waren. **6b** fiel kristallin als Isomerengemisch mit *mer-trans* : *fac* \approx 10 : 1 an, **7b** lagerte sich beim Rückflußkochen in Benzol in einer Woche zu einem 1 : 1-Isomerengemisch um. Das nicht ganz reine **6c** lag ebenfalls als Isomerengemisch mit überwiegendem *mer-trans*-Anteil vor. Wie bei anderen Komplexen $L_2(CO)_3MX$ ^{19,20)} bewirkt hier also die Abstoßung der beiden Trimethylphosphin-Liganden ihre Entfernung voneinander unter Bildung der *mer-trans*-Ligandenanordnung. Tab. 3 faßt die Spektren der Komplexe **6** und **7** zusammen. Die NMR-Daten sind mit den angenommenen Strukturen in Einklang²¹⁾. Die SH-Valenzschwingungen von **6a** und **7a** ließen sich nicht in KBr-Preßlingen, dafür aber in sehr konzentrierten Cyclohexan-Lösungen beobachten.

Tab. 3. IR- und NMR-Daten der Komplexe $[(CH_3)_3P]_2(CO)_3M - SX$ (**6** und **7**)

X	Komplex	CO (IR)			P(CH ₃) ₃ (NMR) ²¹⁾			X (NMR)	
		ν (cm ⁻¹)			Typ	δ (ppm)	N (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
H	<i>fac</i> - 6a	2014 st	1951 st	1905 sst	A	0.99	8.0	-3.33	10.5
H	<i>fac</i> - 7a	2020 st	1959 st	1899 sst	B	1.07	7.8	-2.37	9.5
H	<i>mer-trans</i> - 6a ^{a)}	2019 s	1936 sst	1909 st	B	1.19	8.0	-3.86	4.2
H	<i>mer-trans</i> - 7a ^{b)}	2038 s	1939 sst	1901 st	A	1.32	8.0	-2.77	4.8
CH ₃	<i>fac</i> - 6b	2002 st	1940 sst	1902 sst	A	1.01	8.0	2.27	<1
CH ₃	<i>fac</i> - 7b	2017 st	1943 st	1898 sst	B	1.10	8.0	2.62	1
CH ₃	<i>mer-trans</i> - 6b	2010 s	1930 sst	1904 st	B	1.23	8.0	2.02	<1
CH ₃	<i>mer-trans</i> - 7b	2030 ss	1936 sst	1901 st	A	1.35	7.6	2.35	1
Sn(CH ₃) ₃	<i>fac</i> - 6c	2009 st	1943 st	1903 sst	A	1.06	8.0	0.59	–
Sn(CH ₃) ₃	<i>mer-trans</i> - 6c	2018 s	1936 sst	(1903)	B	1.25	8.0	0.45	–

a) $\nu(SH) = 2559 \text{ cm}^{-1}$.

b) $\nu(SH) = 2560 \text{ cm}^{-1}$.

Die Acidität der monomeren Organometall-Sulfane **6a** und **7a** ist sehr gering. Das äußert sich z. B. darin, daß sie in THF von Natrium nicht angegriffen werden, während zum Vergleich der Komplex **1a** dabei unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird²²⁾. Auch die Methylierung mit Diazomethan, die bei den SH-Komplexen **1** – **5** glatt verläuft,

²⁰⁾ R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poë, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2215 (1963).

²¹⁾ Die Signale der P(CH₃)₃-Liganden sind für alle Komplexe **6** und **7** Pseudotriplets. Diese sollen hier wie folgt bezeichnet werden. Typ A: drei Signale vergleichbarer Intensität, Typ B: zwei scharfe äußere Signale und ein breites schwaches inneres Signal. Als Größe N ist in Tab. 3 der Abstand der äußeren Linien des Pseudotriplets angegeben.

²²⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

findet bei **6a** und **7a** nicht statt. Nur der H/D-Austausch läßt sich auch mit diesen Verbindungen bewerkstelligen.

Außer **6a** und **7a** sind bisher erst zwei monomere Organometall-SH-Komplexe beschrieben worden^{23, 24)}, von denen aber noch keine Reaktionen bekannt sind.

Die doppelte Funktionalität solcher Komplexe als Brönsted-Säuren und Lewis-Basen macht sie zu wertvollen synthetischen Reagenzien. Säure-Base- und Redoxreaktionen von **6a** und **7a** werden von uns noch bearbeitet. Über die Ausnutzung ihrer Lewis-Basizität zur Synthese von Hetero-Zweikernkomplexen wird separat berichtet²⁵⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft* unterstützt. Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. P. Merbach von der Universität Erlangen für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinst-Stickstoff ausgeführt. — NMR-Spektren (Benzol, int. TMS) wurden auf einem Varian T60A-, IR-Spektren (Cyclohexan) auf einem Perkin-Elmer 177-Gerät aufgenommen. Die sehr schwachen S—H-Valenzschwingungsbanden wurden in KBr-Preßlingen vermessen. — Die Ausgangskomplexe **1** und **2**^{5, 26, 27)} sowie Trimethylphosphin²⁸⁾ wurden nach beschriebenen Methoden gewonnen.

Bis(μ -methylthio)-*bis*[tricarboxyl(trimethylphosphin)mangan] (**3b**): 310 mg (0.72 mmol) **1b** und 220 mg (3 mmol) P(CH₃)₃ in 10 ml Benzol wurden 3 h bei Raumtemp. gerührt. Dann ließen die Spektren erkennen, daß alles **1b** abreagiert hatte und wenig **3b** neben viel **5b** entstanden war. Nach Einengen auf 3 ml und Abfiltrieren des dunklen Niederschlages wurde auf 0°C gekühlt. Dabei fielen 30 mg (8%) gelbes **3b** aus, das sich oberhalb von 105°C zersetzt und in Lösung in **5b** übergeht.

(C₇H₁₂MnO₃PS)₂ (262.1)₂ Ber. C 32.08 H 4.58 Mn 20.96 Gef. C 32.96 H 4.35 Mn 20.28

Bis(μ -trimethylstannylthio)-*bis*[tricarboxyl(trimethylphosphin)mangan] (**3c**): 500 mg (0.68 mmol) **1c** und 220 mg (3 mmol) P(CH₃)₃ in 50 ml Hexan wurden bei -15°C 5 min gerührt. Dann wurde auf 0°C erwärmt und noch 1 h gerührt. Nach Filtrieren wurde auf -25°C gekühlt, wobei sich 320 mg (57%) rotbraunes **3c** abschieden, das sich oberhalb von 55°C zersetzt und bei Raumtemp. in Lösung in **5c** umwandelt.

(C₉H₁₈MnO₃PSSn)₂ (410.8)₂ Ber. C 26.32 H 4.38 Mn 13.37 Gef. C 27.07 H 4.38 Mn 13.64

Bis(μ -methylthio)-*bis*[tricarboxyl(trimethylphosphin)rhenium] (**4b**): 0.5 g (0.7 mmol) **2b** und 0.2 g (3 mmol) P(CH₃)₃ in 20 ml Benzol wurden 8 Tage bei 40°C gerührt. Nach Einengen zur Trockne wurde mit 15 ml Cyclohexan in der Siedehitze aufgenommen und filtriert. Der aus dem Filtrat in der Kälte ausgefallene Niederschlag wurde mit Hexan gewaschen und noch einmal aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 45 mg (8%) farbloses **4b**, das sich oberhalb von 160°C zersetzt.

(C₇H₁₂O₃PRe)₂ (393.4)₂ Ber. C 21.38 H 3.05 O 12.20 Gef. C 21.59 H 2.99 O 12.24

Bis(μ -trimethylstannylthio)-*bis*[tricarboxyl(trimethylphosphin)rhenium] (**4c**): 500 mg (0.51 mmol) **2c** und 220 mg (3 mmol) P(CH₃)₃ in 20 ml Benzol wurden 8 h bei 40°C gerührt. Nach Ein-

²³⁾ W. Beck, W. Danzer und G. Thiel, *Angew. Chem.* **85**, 625 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 582 (1973).

²⁴⁾ M. Sato, F. Sato, N. Takemoto und K. Ida, *J. Organomet. Chem.* **34**, 205 (1972).

²⁵⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 3810 (1977), nachstehend.

²⁶⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 228 (1977).

²⁷⁾ H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **103**, 3580 (1970).

²⁸⁾ W. Wolfsberger und H. Schmidbauer, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **4**, 149 (1974).

engen zur Trockne wurde in 5 ml Hexan aufgeschlämmt und filtriert. Der Niederschlag wurde aus Cyclohexan umkristallisiert, wobei 430 mg (78%) grünlich-gelbes **4c** anfielen, das sich oberhalb von 150°C zersetzt.

$(C_9H_{18}O_3PReSSn)_2$ (542.1)₂ Ber. C 19.94 H 3.32 O 8.85 Gef. C 19.81 H 3.29 O 8.66

Bis(μ-mercapto)-bis(tricarbonyl(trimethylphosphin)mangan] (**3a**): 300 mg (0.37 mmol) **3c** in 3 ml Ether wurden bei -15°C mit 1.5 mmol einer etherischen HCl-Lösung versetzt. Dabei fielen 110 mg (60%) gelbes **3a** (Zersetzung oberhalb von 80°C) aus, die sofort abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen, getrocknet und bei tiefer Temp. aufbewahrt wurden. In Lösung bei Raumtemp. zerfiel **3a** sehr schnell zu einem Gemisch unidentifizierter Produkte, in dem sich in geringer Menge **5a** nachweisen ließ.

$(C_6H_{10}MnO_3PS)_2$ (248.1)₂ Ber. C 29.05 H 4.03 Mn 22.15 Gef. C 29.02 H 3.75 Mn 21.83

Bis(μ-mercapto)-bis(tricarbonyl(trimethylphosphin)rhenium] (**4a**): Zu 580 mg (0.53 mmol) **4c** in 10 ml Ether wurden bei Raumtemp. 1.5 mmol HCl/Ether gegeben und 10 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Cyclohexan gewaschen. Es hinterblieben 250 mg (62%) schmutzigweißes *syn*-**4a**, das sich oberhalb von 120°C zersetzt.

$(C_6H_{10}O_3PReS)_2$ (379.3)₂ Ber. C 19.00 H 2.63 O 12.65
Gef. C 19.21 H 2.67 O 12.43 Molmasse 760 (MS)

Beim Umkristallisieren aus Benzol trat quantitative Umwandlung in farbloses *anti*-**4a** ein, das sich oberhalb von 155°C zersetzt. Gef. C 19.26 H 2.64 O 12.70.

3b aus **3a** und Diazomethan: Zu 0.2 g (0.4 mmol) **3a** in 10 ml Ether wurden bei -15°C 1.0 mmol einer Lösung von CH₂N₂ in Ether gegeben. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen, rührte noch 30 min und engte i. Vak. zur Trockne ein. Der gelbe Rückstand bestand nach Aussage seiner Spektren fast vollständig aus **3b**, das in Lösung langsam zu **5b** weiterreagierte.

4b aus **4a** und Diazomethan: 550 mg (0.72 mmol) **4a** wurden in 10 ml Ether bei Raumtemp. tropfenweise mit CH₂N₂/Ether versetzt, bis die Gelbfärbung der CH₂N₂-Lösung bestehen blieb. Nach weiteren 15 min wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in 10 ml heißem CCl₄ gelöst, filtriert und bei 0°C kristallisiert, wobei 360 mg (64%) **4b** als blaßgelbes Pulver ausfielen, das somit besser als aus **2b** zugänglich ist.

μ-Carbonyl-bis(μ-methylthio)-bis(dicarbonyl(trimethylphosphin)mangan](Mn-Mn) (**5b**): 310 mg (0.72 mmol) **1b** und 220 mg (3 mmol) P(CH₃)₃ wurden in 20 ml Benzol 4 h bei 40°C gerührt. Einengen auf 4 ml und Zugabe von 4 ml Cyclohexan fällten 130 mg rotes **5b**. Einmaliges Umkristallisieren aus Benzol ergab 80 mg (22%) schwarzrotes kristallines **5b**, das sich oberhalb von 200°C zersetzt.

$C_{13}H_{24}Mn_2O_5P_2S_2$ (496.1) Ber. C 31.47 H 4.83 Mn 22.15 Gef. C 31.38 H 4.90 Mn 22.34

μ-Carbonyl-bis(μ-trimethylstannylthio)-bis(dicarbonyl(trimethylphosphin)mangan](Mn-Mn) (**5c**): Zu 2.00 g (2.72 mmol) **1c** in 30 ml Benzol wurden bei Raumtemp. tropfenweise 530 mg (7 mmol) P(CH₃)₃ gegeben. Anschließend wurde 12 h gerührt, dann zur Trockne eingengt und mit 10 ml Hexan aufgeschlämmt. Filtration ergab 1.15 g (53%) schwarzes **5c** vom Schmp. 149°C.

$C_{17}H_{36}Mn_2O_5P_2S_2Sn_2$ (793.6) Ber. C 25.73 H 4.54 O 10.08 Gef. C 26.11 H 4.57 O 10.21

μ-Carbonyl-bis(μ-mercapto)-bis(dicarbonyl(trimethylphosphin)mangan](Mn-Mn) (**5a**): Zu 800 mg (1.01 mmol) **5c** in 20 ml Hexan wurden bei Raumtemp. 3.0 mmol einer HCl/Ether-Lösung gegeben und dann 5 min gerührt. Der braune Niederschlag wurde abfiltriert und viermal aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 105 mg (22%) analysenreines schwarzes **5a** vom Schmp. 120°C.

$C_{11}H_{20}Mn_2O_5P_2S_2$ (468.1) Ber. C 28.22 H 4.27 Mn 23.47
Gef. C 27.93 H 4.21 Mn 23.55 Molmasse 468 (MS)

5b aus **5a** und Diazomethan: Zu 150 mg (0.32 mmol) **5a** in 10 ml Ether wurde 1 mmol einer CH_2N_2 /Ether-Lösung gegeben. Nach 1 h bei Raumtemp. wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, mit 10 ml Cyclohexan aufgenommen, filtriert und auf 4 ml eingengt. Dabei kristallisierten 30 mg (19%) **5b** aus, das spektroskopisch identifiziert wurde.

Tricarbonylmercaptobis(trimethylphosphin)mangan (6a): 900 mg (2.25 mmol) **1a** und 990 mg (13 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in 40 ml Benzol wurden 9 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen auf 0.5 ml Zugabe von 5 ml Hexan schied sich rohes **6a** ab. Umkristallisation aus Hexan ergab 450 mg (31%) dunkelgelbes **6a**, das sich oberhalb von 70°C zersetzt. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte, daß zunächst *fac*-**6a** gebildet wird, das sich aber bis zum Ende der Reaktion in das *mer-trans*-Isomere umgelagert hat.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{MnO}_3\text{P}_2\text{S}$ (324.1) Ber. C 33.36 H 5.86 Mn 16.95

Gef. C 33.56 H 5.69 Mn 16.80 Molmasse 322 (osmometr. in Benzol)

Tricarbonylmercaptobis(trimethylphosphin)rhenium (7a): 240 mg (0.32 mmol) **4a** und 80 mg (1 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in 10 ml Benzol wurden 3 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, in 10 ml Hexan aufgenommen und wieder auf 4 ml eingengt. Aus dieser Lösung kristallisierten bei -25°C 60 mg (21%) hellgelbes *fac*-**7a** aus, das sich oberhalb von 100°C zersetzt.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}_2\text{ReS}$ (455.4) Ber. C 23.74 H 4.17 O 10.54 Gef. C 23.67 H 4.38 O 10.72

Wurde die Reaktionsdauer stark verlängert oder wurde die Umkristallisation durch Einengen bei Raumtemp. durchgeführt oder wurde die Umsetzung ausgehend von **2a** durchgeführt, was eine mehrfache Umkristallisation des Produktes erforderlich machte, so wurden bei gleicher Ansatzgröße 45–70 mg (16–25%) *mer-trans*-**7a** isoliert. Gef. C 24.00 H 4.19 O 10.67.

Tricarbonyl(methylthio)bis(trimethylphosphin)mangan (6b): 280 mg (0.65 mmol) **1b** und 380 mg (5 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ wurden in 10 ml Benzol 12 h bei 60°C gerührt. Dann wurden i. Vak. alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand in 5 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Kühlung auf -20°C ergab 280 mg (64%) gelbes **6b** vom Schmp. 50°C, dessen Spektren es als ein 10:1-Gemisch der *mer-trans*- und *fac*-Isomeren auswiesen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{MnO}_3\text{P}_2\text{S}$ (338.1) Ber. C 35.52 H 6.21 Mn 16.25 Gef. C 35.76 H 6.48 Mn 15.70

Tricarbonyl(methylthio)bis(trimethylphosphin)rhenium (7b): Die Cyclohexan-Filtrate der Darstellung von **4b** aus **2b** (s. o.) wurden vereinigt und zur Trockne eingengt. Danach wurde der Rückstand an einer 2 cm × 30 cm-Säule mit Kieselgel chromatographiert. Die zunächst mit Benzol und Chloroform erhaltenen Eluate wurden verworfen. Das anschließend mit THF erhaltene farblose Eluat wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert, wobei 90 mg (14%) farbloses *fac*-**7b** vom Schmp. 132°C anfielen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}_2\text{ReS}$ (469.4) Ber. C 25.59 H 4.47 O 10.23 Gef. C 25.76 H 4.58 O 10.32

Einwöchiges Rückflußkochen in Benzol überführte dieses *fac*-Isomere in ein 50:50-Gemisch aus den *fac*- und *mer-trans*-Isomeren.

Tricarbonyl(trimethylstannylthio)bis(trimethylphosphin)mangan (6c): 2.5 g (3.4 mmol) **1c** und 1.15 g (15 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in 20 ml Benzol wurden 3 Tage bei 40°C gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. und Wiederaufnehmen in Benzol zeigte das NMR-Spektrum das Vorliegen eines leicht verunreinigten Gemisches aus *fac*- und vorwiegend *mer-trans*-**6c** an. Dieses Gemisch konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden, sondern fiel stets als gleichermaßen verunreinigtes rotes Öl an. Da es bei der Chromatographie hydrolysiert wurde, konnte es nur durch seine Umwandlung in **6a** identifiziert werden.

Versuchte Darstellung von 7c: 108 mg (0.1 mmol) **4c** und 100 mg (1.5 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in 5 ml Benzol wurden eine Woche unter Rückfluß gekocht. Außer einer langsamen Zersetzung von **4c** konnte NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden.

6a aus 3a: 55 mg (0.11 mmol) **3a** und 80 mg (1 mmol) $P(CH_3)_3$ in 3 ml Benzol wurden 6 h gerührt. Einengen zur Trockne und Umkristallisation aus 1 ml Hexan lieferten 15 mg (22%) **6a**, das NMR-spektroskopisch als das *mer-trans*-Isomere identifiziert wurde.

6a aus 5a: 0.5 g (0.7 mmol) **5a** und 0.3 g (4 mmol) $P(CH_3)_3$ wurden in 30 ml Cyclohexan 20 h umgesetzt. Nach Einengen zur Trockne wurde in 5 ml Hexan aufgenommen, filtriert und auf $-25^\circ C$ gekühlt, wobei 80 mg (35%) *mer-trans-6a* ausfielen.

6a aus 6c: Zu 0.90 g (1.8 mmol) **6c** in 10 ml Hexan wurde eine Lösung von 2.5 mmol HCl in Ether gegeben und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten i. Vak. wurde in 10 ml Hexan aufgenommen. Filtrieren, Einengen auf 5 ml und Kühlung ergaben 0.43 g (74%) *mer-trans-6a*.

Hydrolyse von **6c**

a) *Bei der Chromatographie:* Das bei der Darstellung von **6c** aus 3.4 mmol **1c** erhaltene rote Öl wurde an einer 2 cm \times 30 cm-Säule mit frisch i. Hochvak. bei $180^\circ C$ getrocknetem Kieselgel mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Nach einer geringen Menge eines roten Vorlaufs wurde eine große gelbe Fraktion eluiert, die nach Einengen zur Trockne und Umkristallisieren aus Hexan 1.38 g (63%) *mer-trans-6a* ergab, das spektroskopisch identifiziert wurde. **6c** konnte auch mit anderen Lösungsmitteln nicht von der Säule eluiert werden.

b) *Mit Wasser:* Im NMR-Röhrchen wurde zu einer Lösung von **6c** in Benzol ein Tropfen Wasser gegeben, die Lösung häufig durchgeschüttelt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach etwa einem Tag war vollständige Umwandlung in *mer-trans-6a* eingetreten. Durch eine Vergleichsmessung wurde festgestellt, daß die dabei entstandene Zinnverbindung ($\delta = 0.32$) nicht $(CH_3)_3SnOH$ ($\delta = 0.52$) ist.

Versuch der Metallierung von 6a: 32 mg (1.0 mmol) **6a** wurden in 5 ml THF mit blanken Natrium-Schnitzeln 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Anschließend konnte das unveränderte **6a** nach Entfernung des Lösungsmittels quantitativ wieder zurückgewonnen werden.

Versuch zur Methylierung von 6a und 7a: Eine Lösung von 250 mg (0.77 mmol) **6a** in 20 ml Ether wurde mit 2 mmol einer CH_2N_2 -Lösung in Ether versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich sehr langsam N_2 entwickelte. Nach Abziehen des Ethers i. Vak. wurde mit 10 ml Cyclohexan aufgenommen, filtriert und erneut zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde durch seine Spektren als unumgesetztes **6a** identifiziert.

Die gleichen Beobachtungen wurden bei der Umsetzung von 110 mg (0.24 mmol) **7a** mit überschüssigem CH_2N_2 gemacht, wobei 95 mg zurückgewonnen wurden.

H/D-Austauschreaktionen: Jeweils 20 mg der Komplexe **1a** – **7a** in 0.5 ml Benzol wurden im NMR-Röhrchen mit einem Tropfen D_2O versetzt und häufig durchgeschüttelt. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen zeigte, daß nach etwa 10 min (mit Ausnahme von **6a**, bei dem der Austausch 4 h dauerte) kein SH-Signal mehr vorhanden war, während die anderen NMR-Signale unverändert blieben. Anschließend wurden i. Vak. alle flüchtigen Bestandteile entfernt und durch Aufnahme von IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich die Unversehrtheit der Substanzen sichergestellt. KBr-Preßlinge oder konzentrierte Lösungen der Produkte zeigten auch keine S–H-Valenzschwingungsbanden mehr. Die bei etwa 1800 cm^{-1} erwarteten $\nu(S-D)$ -Banden konnten jedoch nicht aufgefunden werden, da sie vermutlich von den Ausläufern der intensiven CO-Banden überdeckt sind.