

Übergangsmetall-Thioketen-Komplexe, III¹⁾**Synthese und Struktur von Thioketen-Komplexen von Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylwolfram und Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan**

Detlev Wormsbächer, Frank Edelmann und Ulrich Behrens*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. Juli 1981

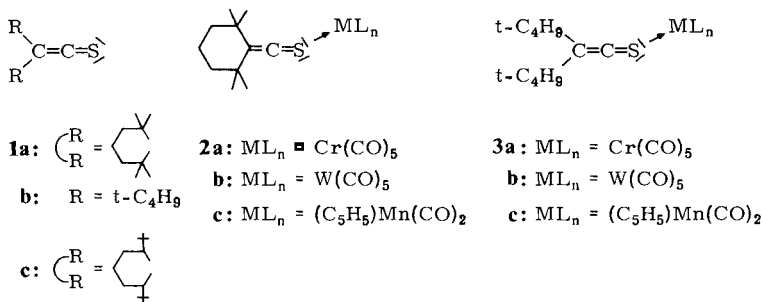
Stabile Dialkylthioketene (**1a,b**) reagieren photochemisch mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ zu den Komplexen **2** und **3**, in denen der Ligand über das Schwefelatom koordiniert ist. Die Struktur des Mangankomplexes **2c** wurde röntgenographisch bestimmt.

Transition Metal Thioketene Complexes, III¹⁾**Synthesis and Structure of Thioketene Complexes from Hexacarbonylchromium, Hexacarbonyltungsten, and Tricarbonyl(cyclopentadienyl)manganese**

Stable dialkylthioketenes react photochemically with $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, and $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ to give the complexes **2** and **3** with the ligand coordinated via the sulfur atom. The structure of the manganese complex **2c** has been determined by X-ray diffraction.

Bisher sind nur wenige Thioketen-Metallkomplexe beschrieben worden^{1,2)}, da die meisten Thioketene (**1**) thermolabil sind und schnell dimerisieren³⁾.

Eine Stabilisierung des Heterokumulensystems läßt sich jedoch durch Einführung sterisch anspruchsvoller Reste R erreichen. Nach diesem Prinzip wurde eine Reihe von Dialkylthioketenen zugänglich⁴⁾, die eine eingehendere Untersuchung dieser Substanzklasse ermöglichen.



Im Gegensatz zum CS_2 ⁵⁾, das ein ähnliches π -Elektronensystem besitzt, lassen sich von den Thioketenen **1a,b** stabile, kristalline Verbindungen **2,3** isolieren, bei denen ei-

ne dative Schwefel-Metall-Bindung vorliegt. Mit Thioketonen als Liganden sind derartige Verbindungen bereits beschrieben⁶⁻⁹. Die Thioketenkomplexe **2,3** entstehen bei der Bestrahlung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ oder $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ mit den entsprechenden Thioketenen **1a,b**. Bei Verwendung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ konnten wir keine definierten Produkte erhalten.

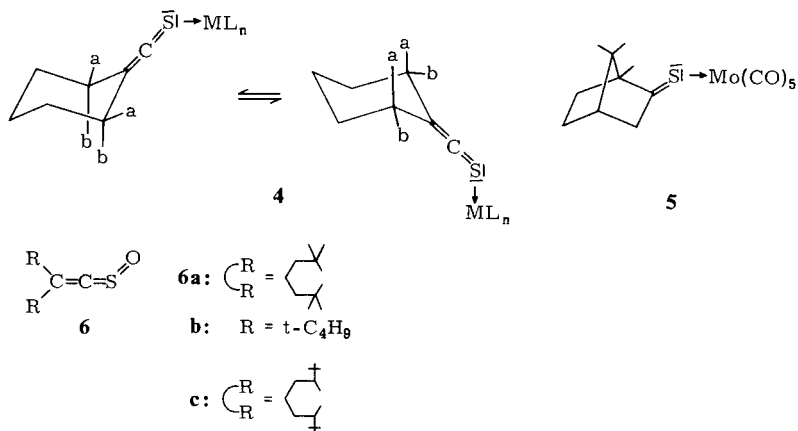
Die Verbindungen **2,3** sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Durch Umsetzung von **2a** mit Triphenylphosphan bei leicht erhöhter Temperatur läßt sich der Thioketenligand quantitativ wieder abspalten.

Spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren (*n*-Hexan) von **2a,b** und **3a,b** treten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils fünf Banden, bei **2c** und **3c** zwei Banden auf. Die für die freien Thioketene charakteristische Bande um 1750 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$] wird auch in allen Komplexen beobachtet, so daß keine Koordination des Metallatoms über das π -Elektronensystem des Heterokumulens vorliegen kann, da diese Bande dann nicht mehr auftritt¹.

Die für die violette Farbe der Thioketene verantwortliche UV-Absorption bei 573 nm ($\lg \epsilon = 0.86$, $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang)¹⁰ wird in den Komplexen nicht mehr gefunden, da das Metall über das freie Elektronenpaar am Schwefel gebunden ist. Der gleiche Effekt wird bei den Thioketen-S-oxiden (**6**) beobachtet⁴.

Die ¹H-NMR-Spektren von **3** zeigen wie der freie Ligand ein Singulett für die Methylprotonen (freie Rotation der *t*-C₄H₉-Gruppen). Bei den Komplexen **2** werden dagegen für die Methylprotonen a und b (siehe **4**) bei Raumtemperatur zwei Singulets beobachtet, während im Spektrum des freien Liganden nur ein Signal erscheint. Da bei Raumtemperatur die Geschwindigkeit der Sesselinversion von 1,1,3,3-tetrasubstituierten Cyclohexanderivaten groß ist¹¹, können in **3a-c** nur dann zwei Singulets auftreten, wenn kein schneller Positionswechsel der ML_n-Fragmente (siehe **4**) zwischen den beiden freien Elektronenpaaren am Schwefel bzw. keine schnelle Rotation um die C=C=S-Achse stattfindet. Auch im (Thiocampher)Mo(CO)₅ (**5**) und im Thioketen-S-oxid **6c** sind die Energiebarrieren für einen Austausch der Mo(CO)₅-Gruppe sowie des Sauerstoffatoms hoch⁶.



Die ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe sind in Tab. 1 aufgeführt. Zum Vergleich sind die Signallagen der Liganden **1a, b** und der Thioketen-S-oxide **6a, b** mit angegeben.

Das Signal des terminalen olefinischen Kohlenstoffatoms ($\text{C}=\text{C}=\text{S}$), das in den freien Thioketenen eine extreme Hochfeldlage besitzt¹²⁾, wird in den Komplexen um 16 ppm (**2a, b** und **3a, b**) bzw. 23 ppm (**2c**) zu tieferem Feld verschoben. Dieser Effekt ist bei den Thioketen-S-oxiden **6a, b**, die strukturell den hier beschriebenen Metallkomplexen verwandt sind, weit stärker ausgeprägt¹²⁾. Parallel zur Entschirmung des terminalen Kohlenstoffatoms beobachtet man in den Thioketen-S-oxiden eine Hochfeldverschiebung des Thiocarbonyl-Kohlenstoffatoms¹²⁾, ein Effekt, der in den Metallkomplexen fehlt.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten*) von **1, 2, 3** und **6**

| | 1a ¹³⁾ | 2a | 2b | 2c | 6a ¹³⁾ |
|------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ | 268.9 | 273.3 | 272.2 | 262.2 | 227.6 |
| $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ | 96.1 | 112.7 | 112.2 | 118.7 | 155.2 |
| CH_3 | 30.7 | 30.4 | 30.4 | 30.5 | 31.1, 30.5 |
| C(quartär) | 29.8 | 32.1 | 31.8 | 31.9 | 37.7 |
| CH_2 | 40.0, 18.6 (2:1) | 39.6, 18.1 (2:1) | 39.6, 18.5 (2:1) | 39.7, 18.3 (2:1) | 39.8, 18.2 (2:1) |
| CO | — | 221.9, 214.7 (1:4) | 200.2, 196.9 (1:4) | 231.7 | — |
| C_5H_5 | — | — | — | 82.6 | — |
| | 1b ¹³⁾ | 3a | 3b | 6b ¹²⁾ | |
| $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ | 271.5 | 276.4 | 275.1 | 230.0 | |
| $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ | 100.2 | 116.8 | 116.0 | 156.8 | |
| CH_3 | 32.0 | 31.7 | 31.6 | 31.3 | |
| C(quartär) | 31.2 | 33.5 | 33.0 | 38.7 | |
| CH_2 | — | — | — | — | |
| CO | — | 221.1, 214.9 (1:4) | 200.2, 196.9 (1:4) | — | |
| C_5H_5 | — | — | — | — | |

*) Alle Spektren in CDCl_3 , δ -Werte, bezogen auf CDCl_3 , $\delta = 77.0$; von Verbindung **3c** ließ sich wegen zu schneller Zersetzung kein Spektrum erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von **2c***)

Zur endgültigen strukturellen Charakterisierung der Komplexe wurde von **2c** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Einkristalle konnten durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.

Kristalldaten: $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{MnO}_2\text{S}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 822.9(2)$, $b = 1045.1(2)$, $c = 2084.1(3)$ pm, $\beta = 93.64(1)^\circ$, $V = 1789 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.331$ g \cdot cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 7.99$ cm⁻¹.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50111, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ein Kristall der Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$ wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\Theta = 25^\circ$ vermessen (monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung). Insgesamt wurden 2681 unabhängige, signifikante Reflexe [$F > 3\sigma(F)$] erhalten. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst und anisotrop (Wasserstoffatome isotrop) bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R = 0.037$ verfeinert.

Tab. 2. Strukturparameter von 2c

| Atom | x/a | y/b | z/c | U ₁₁ (Å ²) | U ₂₂ (Å ²) | U ₃₃ (Å ²) | U ₂₃ (Å ²) | U ₁₃ (Å ²) | U ₁₂ (Å ²) |
|-------|------------|------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Mn | 0.66424(5) | 0.12933(4) | 0.39966(2) | 0.0782(2) | 0.0395(2) | 0.0477(2) | 0.0035(2) | 0.0019(2) | 0.0035(2) |
| S | 0.59825(2) | 0.30470(7) | 0.45014(3) | 0.0506(4) | 0.0424(4) | 0.0429(4) | 0.0036(3) | -0.0033(3) | 0.0069(3) |
| C(1) | 0.6344(4) | 0.2085(3) | 0.3248(2) | 0.0554(18) | 0.0535(19) | 0.0586(18) | 0.0003(16) | 0.0129(15) | 0.0153(15) |
| O(1) | 0.6956(3) | 0.2895(3) | 0.2758(1) | 0.1062(20) | 0.1001(20) | 0.0641(19) | 0.0258(15) | 0.0344(14) | 0.0321(16) |
| C(2) | 0.4621(4) | 0.0876(3) | 0.3736(1) | 0.0535(17) | 0.0492(17) | 0.0518(16) | 0.0062(15) | -0.0013(13) | 0.0017(14) |
| O(2) | 0.3303(3) | 0.0610(3) | 0.3567(1) | 0.0572(14) | 0.0971(20) | 0.0635(17) | 0.0035(15) | -0.0193(13) | -0.0135(14) |
| C(3) | 0.8790(4) | 0.1141(3) | 0.4639(2) | 0.0481(16) | 0.0514(18) | 0.0690(20) | 0.0105(16) | -0.0109(14) | 0.0046(14) |
| C(4) | 0.7532(4) | 0.0423(3) | 0.4984(2) | 0.0590(19) | 0.0652(21) | 0.0645(20) | 0.0219(17) | 0.0045(15) | 0.0209(17) |
| C(5) | 0.7108(4) | -0.0524(3) | 0.4434(2) | 0.0532(19) | 0.0452(18) | 0.1262(33) | 0.0277(21) | -0.0094(20) | -0.0002(15) |
| C(6) | 0.8072(5) | -0.0389(3) | 0.3909(2) | 0.0711(23) | 0.0571(21) | 0.0895(26) | -0.0130(19) | -0.0084(20) | 0.0234(18) |
| C(7) | 0.9116(4) | 0.0652(3) | 0.4043(2) | 0.0424(16) | 0.0722(22) | 0.0762(22) | 0.0130(18) | 0.0107(15) | 0.0147(16) |
| C(8) | 0.4696(3) | 0.4009(2) | 0.4118(1) | 0.0438(14) | 0.0388(14) | 0.0422(14) | -0.0013(11) | 0.0052(11) | -0.0024(11) |
| C(9) | 0.3789(3) | 0.4845(2) | 0.3802(1) | 0.0385(13) | 0.0348(13) | 0.0362(13) | 0.0035(10) | -0.0013(10) | 0.0010(11) |
| C(10) | 0.4617(3) | 0.5897(2) | 0.3417(1) | 0.0444(14) | 0.0414(15) | 0.0444(14) | 0.0070(12) | -0.0014(11) | -0.0008(12) |
| C(11) | 0.3738(4) | 0.7178(3) | 0.3512(2) | 0.0588(19) | 0.0424(16) | 0.0715(20) | 0.0107(15) | -0.0036(15) | 0.0024(14) |
| C(12) | 0.1908(4) | 0.7087(3) | 0.3594(2) | 0.0625(20) | 0.0550(19) | 0.0938(26) | 0.0082(18) | -0.0132(18) | 0.0180(16) |
| C(13) | 0.1236(3) | 0.6145(3) | 0.3858(2) | 0.0399(15) | 0.0667(21) | 0.0857(23) | -0.0092(18) | -0.0037(15) | 0.0121(15) |
| C(14) | 0.1919(3) | 0.4778(3) | 0.3807(1) | 0.0351(14) | 0.0485(16) | 0.0625(18) | -0.0053(14) | -0.0006(12) | -0.0022(12) |
| C(15) | 0.1430(4) | 0.4010(4) | 0.4383(2) | 0.0545(19) | 0.0777(25) | 0.0991(27) | 0.0073(21) | 0.0298(18) | -0.0091(18) |
| C(16) | 0.1204(4) | 0.4114(4) | 0.3192(2) | 0.0963(19) | 0.0797(25) | 0.0965(27) | -0.0274(21) | -0.0152(18) | -0.0133(18) |
| C(17) | 0.4589(4) | 0.5347(4) | 0.2700(2) | 0.0767(23) | 0.0786(24) | 0.0487(17) | 0.0064(17) | 0.0091(16) | -0.0008(19) |
| C(18) | 0.6395(4) | 0.6304(3) | 0.3659(2) | 0.0462(16) | 0.0624(20) | 0.0821(22) | 0.0150(18) | 0.0001(15) | -0.0107(15) |
| H(1) | 0.933(3) | 0.433(3) | 0.485(3) | 0.073(9) | | | | | |
| H(2) | 0.709(4) | 0.059(3) | 0.527(1) | 0.086(10) | | | | | |
| H(3) | 0.624(4) | -0.112(3) | 0.448(1) | 0.090(11) | | | | | |
| H(4) | 0.812(4) | -0.089(3) | 0.354(2) | 0.093(11) | | | | | |
| H(5) | 0.988(3) | 0.095(3) | 0.379(1) | 0.069(9) | | | | | |
| H(6) | 0.183(3) | 0.319(3) | 0.438(1) | 0.069(9) | | | | | |
| H(7) | 0.108(4) | 0.435(3) | 0.480(2) | 0.090(11) | | | | | |
| H(8) | 0.025(4) | 0.404(3) | 0.438(2) | 0.091(11) | | | | | |
| H(9) | 0.130(3) | 0.460(3) | 0.294(2) | 0.095(12) | | | | | |
| H(10) | 0.173(4) | 0.334(3) | 0.313(1) | 0.078(10) | | | | | |
| H(11) | 0.010(4) | 0.395(4) | 0.324(2) | 0.113(13) | | | | | |
| H(12) | 0.703(3) | 0.527(3) | 0.359(1) | 0.073(9) | | | | | |
| H(13) | 0.646(3) | 0.624(3) | 0.412(1) | 0.072(9) | | | | | |
| H(14) | 0.694(3) | 0.687(3) | 0.341(1) | 0.073(9) | | | | | |
| H(15) | 0.503(4) | 0.472(3) | 0.265(1) | 0.075(9) | | | | | |
| H(16) | 0.524(4) | 0.616(3) | 0.251(2) | 0.094(11) | | | | | |
| H(17) | 0.346(4) | 0.590(3) | 0.251(1) | 0.073(9) | | | | | |
| H(18) | 0.424(3) | 0.773(3) | 0.323(1) | 0.067(9) | | | | | |
| H(19) | 0.403(3) | 0.745(3) | 0.398(1) | 0.071(9) | | | | | |
| H(20) | 0.145(4) | 0.789(3) | 0.344(1) | 0.078(10) | | | | | |
| H(21) | 0.162(4) | 0.604(3) | 0.292(2) | 0.084(11) | | | | | |
| H(22) | 0.007(4) | 0.608(3) | 0.380(1) | 0.084(10) | | | | | |
| H(23) | 0.149(4) | 0.643(3) | 0.431(1) | 0.073(9) | | | | | |

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:
 $T = \exp [-2\pi^2 (U_{11} a^{*2} h^2 + U_{22} b^{*2} k^2 + U_{33} c^{*2} l^2 + 2U_{12} a^* b^* hk + 2U_{13} a^* c^* hl + 2U_{23} b^* c^* kl)]$

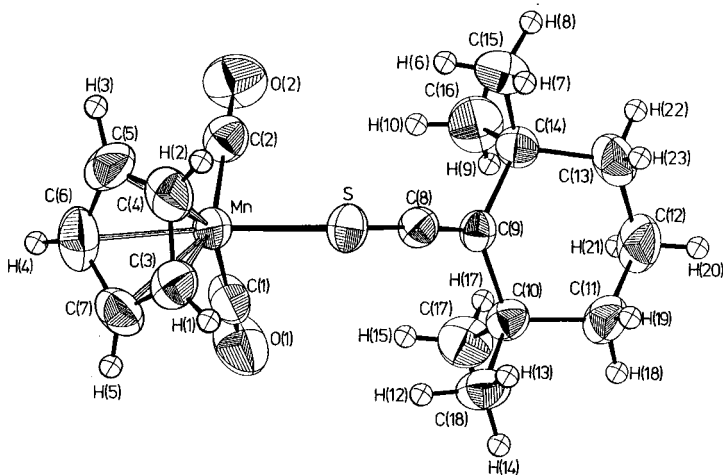


Abb. ORTEP-Darstellung von 2c

Tab. 3. Wichtige Atomabstände und Bindungswinkel von **2c** (zum Vergleich sind die entsprechenden Werte des Thioketens **1c**¹⁴) und des Thioketen-S-oxids **6c**¹⁴) mit aufgeführt)

| Atome | Abstand (pm) Winkel (°) 2c | Abstand (pm) Winkel (°) 1c | Abstand (pm) Winkel (°) 6c |
|---------------------|---|---|---|
| <i>Abstände</i> | | | |
| S – C(8) | 158.3(3) | 156.6(3) | 158.2(2) |
| C(8) – C(9) | 130.1(3) | 128.7(3) | 129.6(3) |
| C(9) – C(10/14) | 154.3(3) | 153.4(2) | 152.8(2) |
| C(10/14) – C(11/13) | 154.1(3) | 153.2(2) | 152.8(3) |
| C(12) – C(11/13) | 151.1(4) | 152.5(4) | 152.2(4) |
| Mn – S | 221.8(1) | – | – |
| Mn – CO | 177.7(3) | – | – |
| C – O | 115.5(3) | – | – |
| Mn – C(Cp) | 214.3(4) | – | – |
| <i>Winkel</i> | | | |
| Mn[O] – S – C(8) | 117.9(1) | – | 115.8(1) |
| S – C(8) – C(9) | 176.8(2) | 178.1(2) | 175.6(2) |
| S – Mn – C(1) | 94.6(1) | – | – |
| S – Mn – C(2) | 93.6(1) | – | – |
| C(1) – Mn – C(2) | 89.1(1) | – | – |

Tab. 2 enthält die Strukturparameter, Tab. 3 die wichtigsten Bindungslängen und -winkel, die Abb. zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls.

Das Heterokumulensystem in **2c** ist wie in den freien Thioketenen¹⁴) und in den Thioketen-S-oxiden¹⁴) linear gebaut (Tab. 3). Dagegen wird am Schwefel ein Winkel von 117.9° gefunden, woraus auf eine sp²-Hybridisierung des Schwefelatoms geschlossen werden kann. Ähnliche Werte findet man im Thioketen-S-oxid **6c**¹⁴) (115.8°) und im (Thioaceton)Cr(CO)₅⁹) (120.8°). Von den beiden möglichen Stellungen zum Cyclohexanring, der in der Sesselkonformation vorliegt, besetzt das (C₅H₅)Mn(CO)₂-Fragment die sterisch günstigere *anti*-Position (Abb.).

Verglichen mit dem freien Thioketen **1c** besitzt **2c** etwas längere C=C- und C=S-Abstände. Der gleiche Effekt wird im strukturell ähnlichen Thioketen-S-oxid **6c** gefunden (Tab. 3).

In einem System mit zwei kumulierten Doppelbindungen wie **2c** sind die Ebenen der beiden π-Bindungen um 90° gegeneinander verdreht. Somit sollten die Ebenen, die durch die Atome Mn, S, C(8), C(9) [Ebene I] und S, C(8), C(9), C(10), C(14) [Ebene II] definiert werden, senkrecht aufeinander stehen. Gefunden wird ein Wert von 87.9°. Auch die Ebene durch das Manganatom und die CO-Gruppen [Ebene III] steht senkrecht (89.6°) auf der Ebene I. Der Winkel zwischen den Ebenen II und III beträgt 34.3°.

Wie im Thioketen **1c** und Thioketen-S-oxid **6c** werden auch in **2c** unter den Bindungslängen des Cyclohexanrings die kürzesten C–C-Abstände für die Bindungen zu C(12) gefunden und nicht, was zu erwarten wäre, zum sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom C(9).

Mit 221.8 pm wird in **2c** eine etwas kürzere Mn–S-Bindungslänge beobachtet als im CS₂-Komplex (PhMe₂P)₂(CO)₂Fe(CS₂)Mn(CO)₂(C₅H₅)¹⁵). Die Anordnung der Ligan-

den um das zentrale Manganatom gleicht anderen Komplexen des Typs $Mn(L)(CO)_2-(C_5H_5)^{16}$. Der Cyclopentadienylring ist eben und besitzt einen Abstand von 178.3 pm zum Mn-Atom, und der OC – Mn – CO-Winkel beträgt 89.1° (Tab. 3).

Wir danken Herrn Dr. K. von Deuten für die Datensammlung am Kristall.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) mit getrockneten (Na/K-Legierung) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – UV-Spektren: Cary 17. – IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 325 der Firma Perkin-Elmer. – NMR-Spektren: Bruker WH 90.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioketen-Komplexe **2a**, **b** und **3a**, **b**

Eine Lösung von 1.25 g (5.7 mmol) $Cr(CO)_6$ bzw. 2.0 g (5.7 mmol) $W(CO)_6$ und 1.1 g (6.0 mmol) **1a** bzw. 1.0 g (5.8 mmol) **1b**¹⁰ in 150 ml THF wird in einer Umlaufapparatur 8 h bestrahlt (125 W, Hg-Hochdrucklampe). Dabei beobachtet man schon nach wenigen min einen Farbumschlag von Violett nach Hellrot bzw. Orange. Das Lösungsmittel wird i. Ölpumpenvak. abgezogen, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Mit *n*-Hexan läßt sich zunächst jeweils eine schmale, violette Zone von unumgesetztem Thioketen eluieren, worauf das Produkt als langgestreckte, rote Zone folgt. Einengen und Abkühlen des Eluats liefert das Produkt in reiner, kristalliner Form.

1) *Pentacarbonyl*[1,1,3,3-tetramethyl-2-(thiocarbonyl-*S*)cyclohexan]chrom (**2a**): 1.49 g (70 %) hellrote Kristalle, Schmp. $84^\circ C$, leicht löslich in *n*-Hexan, Chloroform, Ether, Toluol. – UV (Isooctan): $\lambda_{max} = 456$ nm (lg $\epsilon = 3.8$). – IR (*n*-Hexan): 2069, 1988, 1958, 1951, 1942 [$\nu(CO)$], 1739 cm^{-1} [$\nu(C=C=S)$]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.51$ (m, 3 CH_2), 1.26 (s, 2 CH_3), 1.20 (s, 2 CH_3). – ^{13}C -NMR: Siehe Tab. 1.

$C_{16}H_{18}CrO_5S$ (374.4) Ber. C 51.33 H 4.85 Cr 13.89
Gef. C 51.59 H 5.00 Cr 13.60 Molmasse 374 (MS)

2) *Pentacarbonyl*[1,1,3,3-tetramethyl-2-(thiocarbonyl-*S*)cyclohexan]wolfram (**2b**): 1.62 g (56 %) orangerote Kristalle, Schmp. $91^\circ C$, leicht löslich in *n*-Pentan, Chloroform, Ether, Toluol. – UV (Isooctan): $\lambda_{max} = 429$ nm (lg $\epsilon = 3.9$). – IR (*n*-Hexan): 2075, 1984, 1954, 1947, 1937 [$\nu(CO)$], 1740 cm^{-1} [$\nu(C=C=S)$]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.53$ (m, 3 CH_2), 1.26 (s, 2 CH_3), 1.24 (s, 2 CH_3). – ^{13}C -NMR: Siehe Tab. 1.

$C_{16}H_{18}O_5SW$ (506.3) Ber. C 37.96 H 3.58 S 6.33
Gef. C 37.90 H 3.62 S 6.48 Molmasse 506 (MS)

3) *Pentacarbonyl*(di-*tert*-butylthioketen-*S*)chrom (**3a**): 1.25 g (61 %) hellrote Kristalle, Schmp. $57^\circ C$, leicht löslich in *n*-Hexan, Ether, Toluol. – UV (Isooctan): $\lambda_{max} = 455$ nm (lg $\epsilon = 3.5$). – IR (*n*-Hexan): 2069, 1988, 1957, 1952, 1943 [$\nu(CO)$], 1727 cm^{-1} [$\nu(C=C=S)$]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.30$ (s, 18H). – ^{13}C -NMR: Siehe Tab. 1.

$C_{15}H_{18}CrO_5S$ (362.3) Ber. C 49.27 H 5.01 S 8.85
Gef. C 49.03 H 4.87 S 8.40 Molmasse 362 (MS)

4) *Pentacarbonyl*(di-*tert*-butylthioketen-*S*)wolfram (**3b**): 1.45 g (51 %) organgelegelbe Kristalle, Schmp. $61^\circ C$, leicht löslich in *n*-Pentan, Chloroform, Ether. – UV (Isooctan): $\lambda_{max} = 427$ nm

(lg $\epsilon = 3.8$). – IR (*n*-Hexan): 2074, 1984, 1953, 1947, 1937 [$\nu(\text{CO})$], 1728 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (s, 18H). – $^{13}\text{C-NMR}$: Siehe Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{SW}$ (494.2) Ber. C 36.45 H 3.67 S 6.49

Gef. C 36.10 H 3.45 S 6.66 Molmasse 494 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioketen-Komplexe 2c und 3c

Eine Lösung von 1.2 g (5.9 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 150 ml THF wird in einer Umlaufapparatur zunächst 8 h bestrahlt (125 W, Hg-Hochdrucklampe). Anschließend gibt man zu der roten Lösung 1.0 g (5.5 mmol) **1a** bzw. 1.0 g (5.8 mmol) **1b** und rührt über Nacht, wobei allmählich eine Farbvertiefung nach Dunkelrot eintritt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Toluol/Hexan (1:1) aufgenommen und an 20 cm Kieselgel chromatographiert. Man eluiert mit Toluol/Hexan (1:1) wenig unumgesetztes Thioketen und danach das Produkt als tiefrote Zone. Das Lösungsmittel wird i. Ölpumpenvak. abgezogen und der dunkelrote Rückstand aus *n*-Pentan kristallisiert. Zur Reinigung sublimiert man wenig unumgesetztes $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ im Diffusionspumpenvak. ab und kristallisiert anschließend noch einmal aus *n*-Pentan um.

1) *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[1,1,3,3-tetramethyl-2-(thiocarbonyl-S)cyclohexan]mangan (2c)*: 0.55 g (26%) tiefrote Kristalle, Schmp. 83 °C, gut löslich in *n*-Hexan, Ether, Toluol. – UV (Isooctan): $\lambda_{\text{max}} = 512$ nm (lg $\epsilon = 3.7$). – IR (*n*-Hexan): 1952, 1901 [$\nu(\text{CO})$], 1729 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.53$ (s, C_5H_5), 1.47 (m, 3 CH_2), 1.23 (s, 2 CH_3), 1.13 (s, 2 CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: Siehe Tab. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{MnO}_2\text{S}$ (358.4) Ber. C 60.32 H 6.47 S 8.95

Gef. C 60.96 H 6.67 S 8.45 Molmasse 358 (MS)

2) *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(di-tert-butylthioketen-S)mangan (3c)*: 0.33 g (16%) tiefrotes Kristallpulver, Schmp. 78 °C (Zers.), leicht löslich in *n*-Pentan, Ether, Chloroform. – UV (Isooctan): $\lambda_{\text{max}} = 496$ nm (lg $\epsilon = 3.6$). – IR (*n*-Hexan): 1953, 1902 [$\nu(\text{CO})$], 1718 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.53$ (s, C_5H_5), 1.24 (s, 18H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{MnO}_2\text{S}$ (346.2) Ber. C 58.93 H 6.70 S 9.26

Gef. C 58.78 H 6.74 S 9.31 Molmasse 346 (MS)

- 1) II. Mitteil.: D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber. **114**, 153 (1981).
- 2) A. P. Ginsberg und W. E. Silverthorn, Chem. Commun. **1969**, 823; M. Green, R. B. L. Osborn und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1970**, 944; F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **118**, C41 (1976).
- 3) Vgl. Übersicht bei: R. Mayer und H. Kröber, Z. Chem. **15**, 91 (1975).
- 4) E. M. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett und K. C. Brannock, J. Org. Chem. **33**, 2738 (1968); E. Schaumann und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3562 (1974).
- 5) Vgl. Übersicht bei: P. V. Yaneff, Coord. Chem. Rev. **23**, 183 (1977).
- 6) H. Alper und R. Sachdeva, J. Organomet. Chem. **169**, 63 (1979).
- 7) H. Alper und H. N. Paik, J. Organomet. Chem. **155**, 47 (1978).
- 8) R. G. W. Gingerich und R. J. Angelici, J. Organomet. Chem. **132**, 377 (1977).
- 9) B. A. Karcher und R. A. Jacobson, J. Organomet. Chem. **132**, 387 (1977).
- 10) E. Schaumann, persönliche Mitteilung; vgl. auch Lit.⁴⁾
- 11) H. Friebohn, H. G. Schmid, S. Kabuß und W. Faißt, Org. Magn. Reson. **1**, 147 (1969).
- 12) E. Schaumann und W. R. Klein, Tetrahedron Lett. **1977**, 3457.
- 13) E. Schaumann, persönliche Mitteilung.
- 14) E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, Chem. Ber. **112**, 2698 (1979).
- 15) T. G. Southern, M. Oehmichen, J. Y. Le Marouille, H. Le Bozec, D. Grandjean und P. H. Dixneuf, Inorg. Chem. **19**, 2976 (1980).
- 16) C. Barbeau, K. S. Dickmann und L. Ricard, Can. J. Chem. **51**, 3027 (1973); C. Barbeau und R. Dubey, ebenda **51**, 3684 (1973).

[275/81]