

Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid, II¹⁾**Isolierung von Alkali-triphenylstannandithiocarboxylaten und Aufbau von Metallcarbonyl-Komplexen**

Udo Kunze* und Thomas Hättich

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

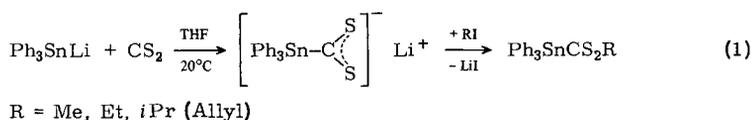
Eingegangen am 8. März 1982

Die durch nucleophile Addition von Triphenylstannyl-alkaliverbindungen an Kohlenstoffdisulfid entstehenden Triphenylstannandithiocarboxylate lassen sich als Dioxan-Addukte **1a–c** stabilisieren. Ihre Umsetzung mit verschiedenen Carbonyl- und (η^5 -Cyclopentadienyl)carbonylmetallhalogeniden führt zu den in Lösung licht- und luftempfindlichen, in fester Form aber stabilen, Triphenylstannandithiocarboxylato-Komplexen **2b**, **3b** (Re), **3a**, **4a** (Mn), **5a, b** (Fe), **6a** (Mo) und **6b** (W). Neben der chelatartigen Koordination des Liganden gelingt es bei **2b** und **5a**, auch die einzählige Verknüpfung zu realisieren. Die IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und UV-Spektren aller neuen Verbindungen werden diskutiert.

Nucleophilic Addition of Triorganotin Anions to Carbon Disulfide, II¹⁾**Isolation of Alkali Triphenylstannanedithiocarboxylates and Synthesis of Metalcarbonyl Complexes**

The triphenylstannanedithiocarboxylates resulting from the nucleophilic addition of triphenylstannylalkali compounds to carbon disulfide are stabilized as dioxane adducts **1a–c**. Their reaction with various carbonyl- and (η^5 -cyclopentadienyl)carbonylmetal halides yields the triphenylstannanedithiocarboxylato complexes **2b**, **3b** (Re), **3a**, **4a** (Mn), **5a, b** (Fe), **6a** (Mo), and **6b** (W), which are light- and air-sensitive in solution but stable as solids. Besides the chelating coordination of the ligand, with **2b** and **5a** the unidentate linkage is realized, too. The IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, and UV spectra of all new compounds are discussed.

Triorganozinn-Anionen sollten als starke Nucleophile²⁾ leicht mit elektrophilen Heteroallenen zu elementfunktionellen Ligandensystemen reagieren, die zum Aufbau neuartiger metallorganischer Komplexe geeignet wären. Tatsächlich gelang es aber nur mit Kohlenstoffdisulfid, ein solches Additionsprodukt nachzuweisen und durch Alkylierung zu stabilisieren³⁾ (1).

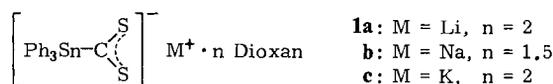


Kürzlich konnten wir das Lithium-triphenylstannandithiocarboxylat als Bis(dioxan)-Addukt isolieren und zur Synthese von Mangan- und Rheniumcarbonyl-Komplexen

anwenden⁴⁾. In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung weiterer Alkalisalze und Übergangsmetallkomplexe des Triphenylstannandithiocarboxylat-Anions.

1. Darstellung von Alkali-triphenylstannandithiocarboxylaten

Organozinn-alkaliverbindungen sind in Substanz recht unbeständig und schlecht charakterisiert⁵⁾. In einigen Fällen gelingt es, durch Zusatz verschiedener Ether eine Stabilisierung zu erreichen^{6–8)}. Es ist jedoch nicht möglich, Alkalisalze des Stannandithiocarboxylat-Anions in fester Form aus Tetrahydrofuran (THF) zu isolieren. Wie *Kramolowsky*⁹⁾ am verwandten Phosphinodithioformiat-Anion zeigen konnte, führt der Zusatz des stärker koordinierenden Dioxans zu einer beträchtlichen Stabilisierung der Alkalisalze. Gibt man die THF-Lösung von Triphenylstannyllithium zu einer Lösung von CS₂ in Dioxan, so erhält man nach Entfernen des Tetrahydrofurans das Lithiumsalz als schwerlösliches Bis(dioxan)-Addukt **1a**.

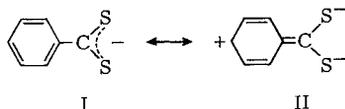


1a kristallisiert aus Dioxan in Form luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, goldgelber Säulen, die bei Raumtemperatur unter Schutzgas einige Tage haltbar sind. Die Konstitution wurde elementaranalytisch und spektroskopisch gesichert. Die erhöhte Reaktionsbereitschaft von **1a** zeigt sich unter anderem darin, daß Alkylierungsreaktionen nahezu quantitativ ablaufen.

Nachteilig für den präparativen Einsatz wirkt sich die geringe thermische Stabilität des Lithiumsalzes **1a** aus. Wir versuchten deshalb, das Lithium durch andere Alkalimetalle zu ersetzen. Die Reduktion von Triphenylzinnchlorid mit Natrium oder Kalium in THF verläuft wesentlich langsamer als mit Lithium. Bei der analogen Umsetzung mit CS₂ in Dioxan erhält man Solvate des Natrium- und Kalium-triphenylstannandithiocarboxylats **1b,c** (rote Rhomben bzw. rote Plättchen), die noch nicht vollständig charakterisiert werden konnten.

Die IR-Spektren der Alkalisalze **1a–c** zeigen neben den Absorptionen des Dioxans und der Phenylgruppen eine charakteristische Bande bei 960–980 cm⁻¹, die einer CS-Valenzschwingung entspricht. In den Alkylestern erscheint die ν(CS)-Absorption um etwa 80 cm⁻¹ kurzzeitig verschoben¹⁾.

Die Zuordnung der CS-Valenz- und Deformationsschwingungen von Dithiocarboxyl-Gruppen ist in der Literatur unterschiedlich¹⁰⁾. Besonders in Aryldithiocarboxylaten treten sehr starke Kopplungen mit Aromatenschwingungen auf, so daß das Schwingungsspektrum nicht einfach additiv aus den jeweiligen Gruppenfrequenzen zusammengesetzt werden kann¹¹⁾. Durch Nichtbeachtung der Schwingungskopplung kommen unrichtige Zuordnungen (ν_a ≈ 1200, ν_s ≈ 600 cm⁻¹)^{12,13)} zustande. Bereits *Uhlig* und *Uebel*¹⁴⁾ wiesen darauf hin, daß in Hauptgruppenmetall-dithiocarboxylaten ν_a(CS₂) eher im Bereich 980–1000 cm⁻¹ zu erwarten sei. Diese Zuordnung wurde auch für entsprechende Übergangsmetallkomplexe bestätigt^{15,16)}. Nach Modellberechnungen¹¹⁾ besitzt die intensive IR-Bande oberhalb 1200 cm⁻¹ hauptsächlich ν(C–C)-Charakter und läßt sich mit der substituentenabhängigen Aromatenschwingung (Grenzform II) korrelieren:



Auch die Absorptionen im Bereich $910 - 950 \text{ cm}^{-1}$ besitzen höchstens 50% CS-Anteil und können somit nur bedingt als $\nu_s(\text{CS}_2)$ bezeichnet werden^{15,16}. Ähnliche Probleme ergeben sich bei der Zuordnung der CS_2 -Deformationschwingungen, auf deren Diskussion hier verzichtet wird.

Das $^{13}\text{C}=\text{S}$ -Signal des Lithiumsalzes **1a** ($\delta = 219$) erscheint gegenüber dem Methyl-ester $\text{Ph}_3\text{SnCS}_2\text{Me}$ um nahezu 50 ppm hochfeldverschoben. Die Abschirmung ist auf die höhere σ -Elektronendichte des Anions $\text{Ph}_3\text{SnCS}_2^-$ zurückzuführen. Die Zuordnung der Aromatensignale erfolgte nach Literaturdaten¹⁷. Dithiocarboxylat-Anionen sind im allgemeinen durch zwei Elektronenübergänge im nahen Ultraviolett bzw. im sichtbaren Bereich gekennzeichnet¹⁰. Der für die Farbe verantwortliche $n - \pi^*$ -Übergang bei $400 - 500 \text{ nm}$ ist oft zu intensitätsschwach, um registriert zu werden. Die intensiven Absorptionen zwischen 300 und 400 nm entsprechen im wesentlichen $\pi - \pi^*$ -Übergängen. Das UV-Spektrum von **1a** ist dem Typ nach dem Spektrum des Natriumdithiobenzoats¹⁸ sehr ähnlich; die bathochrome Verschiebung der Maxima in **1a** deutet auf eine verstärkte π -Wechselwirkung zwischen der CS_2 -Gruppe und dem Triphenylstannyl-Rest hin¹⁰.

2. Darstellung von Mangan- und Rheniumcarbonyl-Komplexen mit Triphenylstannandithiocarboxylat-Liganden

Die nucleophile Addition von Carbonylmetallat-Anionen an Kohlenstoffdisulfid wurde erstmals von Ellis¹⁹ beschrieben. Später berichteten verschiedene Autoren über analoge Reaktionen mit CO_2 ²⁰ und SO_2 ^{21,22}. Die Anionen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ²³, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) bilden zwar mit CS_2 tieffarbige Lösungen, gehen aber keine meßbare Reaktion ein. Die stärker nucleophilen Anionen² $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]^-$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{C}_5\text{Me}_5$) setzen sich dagegen glatt zu den Metalldithiocarboxylaten um, die sich in Form ihrer *S*-Alkylester isolieren lassen. Analoge Abfangreaktionen mit Triphenylzinnchlorid führen zu den relativ instabilen *S*-Stannylestern, von denen nur die Cyclopentadienyl-eisen-Derivate gut charakterisiert sind.

Versucht man umgekehrt, das durch nucleophile Addition von Triphenylstannyl-lithium an CS_2 erhaltene Stannandithiocarboxylat direkt durch Umsetzung mit Carbonylmetallhalogeniden zu komplexieren, so erfolgt keine Reaktion im gewünschten Sinne¹⁹; z. B. isoliert man mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ in der Hauptsache $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$. Offensichtlich stellt die CS_2 -Addition (1) eine Gleichgewichtsreaktion dar, die unter bestimmten Voraussetzungen auch in umgekehrter Richtung (Dissoziation) ablaufen kann²⁴. Setzt man jedoch das isolierte Dioxan-Addukt **1a** mit Carbonylmangan- und -rheniumhalogeniden um, so entstehen die gesuchten Komplexe überraschend glatt und in hoher Ausbeute⁴.

Die Umsetzung von Pentacarbonylmetallhalogeniden mit **1a** nach (2) verläuft grundsätzlich in zwei Schritten (Halogen- und CO-Substitution). Die $(\text{CO})_5$ -Stufe mit ein-zähnig koordiniertem Liganden läßt sich aber nur für $\text{M} = \text{Re}$ (**2b**) isolieren. Als Endprodukte entstehen die gelben bis orangefarbenen Chelatkomplexe **3a, b**. Mit den zwei-

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Stannandithiocarboxylato-Komplexe 2-6. IR (in CCl₄ bzw. fest, KBr), ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR (in CDCl₃, int. TMS-Standard), UV (in CHCl₃)

	2b	3a	3b	4a	5a	5b	6a	6b
IR [cm ⁻¹] CCl ₄ : ν(CO)	2134 w (2072 vw)	2089 m 2013 vs 2004 s 1969 s	2104 m 2011 vs 2000 s 1961 s	2024 vs 1956 s 1925 s	2040 vs 2000 vs (1972 w)	1972 vs	1982 vs 1916 s	1972 vs 1903 m-s
KBr: ν(CO)	2133 s 2072 s 2040 vs 2024 vs 1981 vs	2090 m 2023 s 2006 vs 1969 vs	2105 m 2011 s 2002 vs 1949 vs	2018 s 1944 s 1909 s	2021 s 1996 vs	1968 vs	1957 vs 1879 s-vs	1960 s-vs 1936 vs 1879 m-s 1856 s
ν(CS)	1024 s 814 w	956 m	956 m	977 m	1018 m 814 w			
¹ H-NMR δ [ppm]								
Cp								
<i>o</i> , <i>m</i> -Ph (9H)	7.39 (mc)	7.41 (mc)	7.39 (mc)	7.39 (mc)	5.02 (s)	4.65 (s)	5.45 (s)	5.57 (s)
<i>p</i> -Ph (6H)	7.69 (mc)	7.62 (mc)	7.64 (mc)		7.35 (mc) 7.69 (mc)	7.38 (mc) 7.59 (mc)	7.40 (mc) 7.63 (mc)	7.38 (mc) 7.64 (mc)
¹³ C{ ¹ H}-NMR δ [ppm]								
Cp								
Phenyl C-1		136.5	136.5	137.1	85.4 140.1	79.7 138.6	92.9 148.8 (?)	
C-2/C-6		136.9	137.1	137.2	137.2	137.1/136.6	137.2	
C-3/C-5		129.5	129.1	128.3	128.5	128.8	128.8	
C-4		130.1	129.9	128.6	129.1	128.6	129.6	
CS		224.5		237.7	253.5 (?)	227.6 (?)	245.1 (?)	
UV λ _{max} [nm] (lg ε)	513 (2.38) 379 (3.39) 327 (4.07)	425 ^a (3.12) 390 (3.38) 305 ^a (3.63)	403 (3.30) 318 (3.76)	414 (3.73) 310 ^a (3.91)	564 ^a (2.99) 436 (3.65) 354 (4.27) 316 (4.31)	521 (3.28) 432 (3.77) 325 (4.08)	487 (3.70) 309 (3.71)	481 (3.70) 293 (3.61)

a) Schulter.

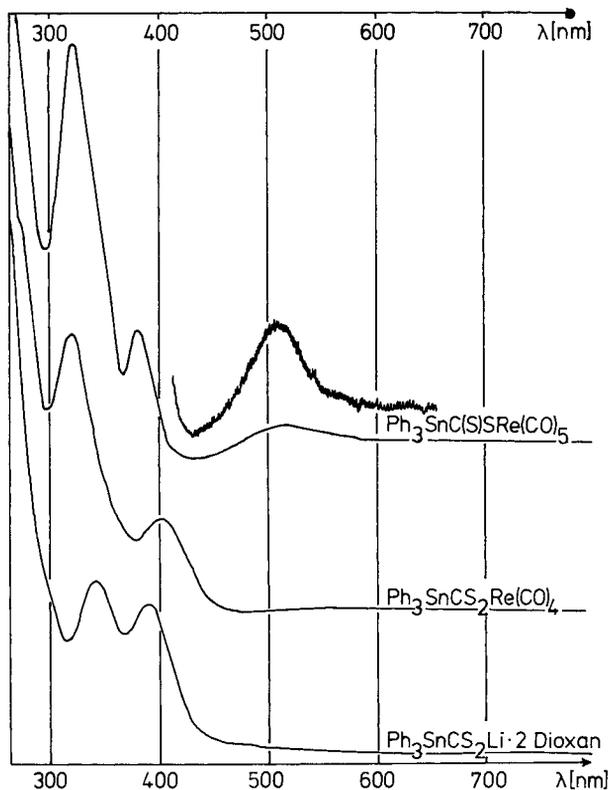
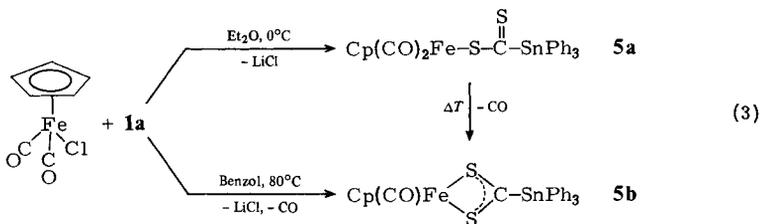


Abb. 1. Absorptionsspektren des Lithium-Salzes **1a** und der Rhenium-Komplexe **2b**, **3b** (in CHCl_3 , $c \approx 10^{-4} \text{ M}$)

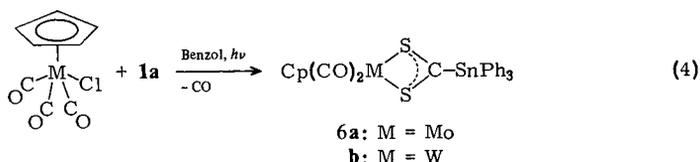
3. Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)carbonyl-Komplexen des Eisens, Molybdäns und Wolframs

Die Umsetzungen von Cyclopentadienylmetall-halogeniden verlaufen ähnlich wie in Abschnitt 2 beschrieben, erfordern aber spezifischere Bedingungen. Die entstehenden Stannandithiocarboxylat-Komplexe sind thermisch instabiler und viel lichtempfindlicher als die Mangan- und Rheniumkomplexe. Bei der Umsetzung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit **1a** nach (3) erhält man ein Gemisch aus Dicarboxyl- und Monocarboxylkomplex. Der einzähnig koordinierte Komplex **5a** läßt sich nur bei tiefen Tem-



peraturen rein isolieren und spaltet besonders in Lösung leicht CO unter Bildung des Chelatkomplexes **5b** ab. Die Zersetzung läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen und verläuft in siedendem Benzol vollständig.

Die Cyclopentadienyl-Komplexe der VI. Nebengruppe, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), unterscheiden sich von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ darin, daß die thermische Substitution erschwert ist und bei den notwendigen Reaktionsbedingungen bereits Zersetzung (CS_2 -Abspaltung) erfolgt. Als günstigste Methode hat sich die Umsetzung unter photochemischer Aktivierung gemäß (4) erwiesen. Die entstehenden Dicarboxylkomplexe **6a, b** sind wesentlich empfindlicher als die vorher beschriebenen und nur in geringeren Ausbeuten erhältlich.



Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Komplexe **5b**, **6a, b** liegen zwischen 1900 und 2000 cm^{-1} (in CCl_4) und sind im Festkörperspektrum deutlich langwellig verschoben. Der einzähnig koordinierte Eisenkomplex **5a** absorbiert bei höheren Frequenzen. Die Lage der CS-Valenzschwingungen von **5a** stimmt mit der von **2b** überein und belegt die einzähnige Koordination. In den Spektren der Chelatkomplexe **5b**, **6a, b** sind die $\nu(\text{CS})$ -Absorptionen infolge ihrer geringen Intensität nicht zuzuordnen²⁶⁾. Wegen der im gleichen Gebiet absorbierenden, sehr raman-intensiven Ringpulsationsschwingung um 1000 cm^{-1} lassen auch die Raman-Spektren keine Entscheidung zu. Eine Besonderheit im Festkörperspektrum des Wolframkomplexes **6b** ist die reversible Aufspaltung der Carbonylbanden, die möglicherweise auf zwei unterschiedliche Molekülkonfigurationen im Kristall hindeutet. Die Konstitution der Komplexe **5a, b** und **6a, b** wird weiterhin durch das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt. Allerdings ist auch hier die Zuordnung des CS-Signals wegen zu geringer Intensität sehr erschwert.

Die Interpretation der UV-Spektren ist wegen der schlechten Auflösung und der zusätzlichen Charge-Transfer-Bande des $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden problematisch²⁷⁾. Die intensiven Absorptionen zwischen 430 und 490 nm dürften hauptsächlich auf diesen Übergang zurückzuführen sein. Im Spektrum des einzähnig koordinierten Komplexes **5a** beobachtet man eine Bande bei 354 nm, die als typisch für die $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Einheit anzusehen ist²⁸⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Der Firma *Schering AG.*, Bergkamen, gilt unser Dank für eine Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in gereinigter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Darstellung der Metallkomplexe erfolgte zusätzlich unter Lichtausschluß (Verkleidung der Apparaturen mit Plastikfolie bzw. Arbeiten in Braunglas-Schlenkrohren).

Darstellung der Ausgangsprodukte: Triphenylstannylithium wurde durch Reduktion von Triphenylzinnchlorid mit Lithiumdraht in THF dargestellt, die anderen Alkalisalze analog mit frisch geschnittenem, aktiviertem (Isopropylalkohol) Alkalimetall. Die Carbonylmetall- und (Cyclopentadienyl)carbonylmetall-halogenide erhielten wir nach Literaturmethoden²⁹, den Phosphan-komplex *cis*-BrMn(CO)₄PPh₃ aus dem dimeren Tetracarbonyl(triphenylphosphan)mangan³⁰.

Spektrometer: IR: IR 12 Beckman-Spektralphotometer und Bruker IFS 114 C Fourier-Spektrometer. – NMR: Bruker WP 80 Multikern-Spektrometer (¹H, ¹³C). – MS: MAT 711 A Massenspektrometer von Varian, Bremen (70 eV, 200 °C Quellentemperatur, Direkteinlaß). – UV: Acta M VII Spektralphotometer von Beckman.

Darstellung der Alkali-triphenylstannandithiocarboxylate 1a–c: 10 mmol Ph₃SnM (M = Li, Na, K) in 50 ml THF werden im Verlauf von 30 min zu 10 mmol CS₂ in 10 ml Dioxan getropft. Nach Abziehen des THF wird die verbleibende Dioxan-Lösung vom ausgefallenen Alkalichlorid filtriert. Das Filtrat wird mit 30 ml Diethylether versetzt und – falls keine Kristallisation eintritt – mit *n*-Hexan überschichtet. Die auskristallisierten Dioxan-Solvate der Alkalisalze **1a–c** werden nach Dekantieren der Mutterlauge zur besseren Haltbarkeit in Lösungsmittel-Atmosphäre bei tiefen Temperaturen aufbewahrt und erst vor Gebrauch getrocknet.

Lithium-triphenylstannandithiocarboxylat-Dioxan (1/2) (1a): Ausb. 59%, Zers.-P. >85 °C. – IR (fest, KBr): 3063 w (Ph), 3046 w (Ph), 1580 w (Ph), 1481 m (Ph), 1430 s (Ph), 962 vs (CS), 737 s (Ph), 702 s (Ph), 444 s (Ph), 266 vs (Ph), 245 m-s (Ph) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₈]THF, rel. TMS): δ = 3.53 (s, 16H, Dioxan), 7.25 (mc, 9H, *m,p*-Phenyl), 7.86 (mc, 6H, *o*-Phenyl). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF, rel. TMS): δ = 67.0 (Dioxan), 128.5 (Phenyl, C-4), 128.9 (Phenyl, C-3), 137.4, 138.4 (Phenyl, C-2), 143.6 (Phenyl, C-1), 218.5 (CS). – ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR(CD₃CN, rel. Me₄Sn): δ = –261. – UV (CHCl₃), λ_{max} (lg ε): 390 (3.14), 342 (3.20) nm.

C₂₇H₃₁LiO₄S₂Sn (609.3) Ber. C 53.22 H 5.12 S 10.52 Gef. C 53.38 H 5.27 S 10.81

Natrium-triphenylstannandithiocarboxylat-Dioxan (1/1.5) (1b): Ausb. 50%, Zers.-P. >89 °C. – IR (fest, KBr): 3057 w (Ph), 3042 w (Ph), 1578 w (Ph), 1478 m (Ph), 1430 s (Ph), 980 vs (CS), 730 s (Ph), 699 s (Ph), 446 vs (Ph), 263 vs (Ph), 244 s (Ph) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃CN, rel. TMS): δ = 3.59 (s, 12H, Dioxan), 7.34 (mc, 9H, *m,p*-Phenyl), 7.72 (mc, 6H, *o*-Phenyl). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, rel. TMS): δ = 67.7 (Dioxan), 129.0 (Phenyl, C-4), 129.5 (Phenyl, C-3), 138.1 (Phenyl, C-2), 143.7 (Phenyl, C-1). – UV (CHCl₃), λ_{max} (lg ε): 338 (3.54) nm.

Kalium-triphenylstannandithiocarboxylat-Dioxan (1/2) (1c): Ausb. 45%, Zers.-P. >120 °C. – IR (fest, KBr): 3070 w (Ph), 3049 w (Ph), 1579 w (Ph), 1478 m (Ph), 1427 s (Ph), 977 vs (CS), 737 s (Ph), 699 s (Ph), 444 vs (Ph), 263 vs (Ph), 241 vs (Ph) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃CN, rel. TMS): δ = 3.595 (s, 16H, Dioxan), 7.33 (mc; 9H, *m,p*-Phenyl), 7.67 (mc, 6H, *o*-Phenyl). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, rel. TMS): δ = 67.6 (Dioxan), 129.0 (Phenyl, C-4), 129.3 (Phenyl, C-3), 138.2 (Phenyl, C-2), 143.9 (Phenyl, C-1). – UV (CHCl₃), λ_{max} (lg ε): 346 (3.99) nm.

Darstellung der Mangan- und Rheniumkomplexe 2b, 3a, b, 4a: 1–2 mmol Carbonylmetall-halogenid werden zusammen mit der äquimolaren Menge Ligand **1a** in 40–50 ml THF gelöst und unter den angegebenen Bedingungen gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird auf einer Kieselgel-Säule mit CCl₄ die erste gelbe bis orange Fraktion eluiert (**3a, b, 4a**); mit CH₂Cl₂ erhält man **2b** in der darauf folgenden rosa Fraktion. Alle Verbindungen lassen sich aus *n*-Hexan umkristallisieren.

Pentacarbonyl(triphenylstannandithiocarboxylato-S)rhenium(I) (2b): Ansatz 516 mg (1.27 mmol) $\text{BrRe}(\text{CO})_5$, 770 mg (1.27 mmol) **1a** (45 min, 30 °C); Ausb. 392 mg (41%); Zers.-P. 100 °C ($\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{ReS}_2\text{Sn}$ (752.4) Ber. C 38.31 H 2.01 S 8.52 Gef. C 38.14 H 1.88 S 8.79
Molmasse 726 ($[\text{M}^+ - \text{CO}]$, MS; ^{120}Sn , ^{187}Re)

Tetracarbonyl(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (3a): a) Ansatz 333 mg (1.21 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, 737 mg (1.21 mmol) **1a** (3 h, 30 °C); Ausb. 537 mg (75%); Zers.-P. 119 °C, Schmp. 129–131 °C. – b) Ansatz 477 mg (0.97 mmol) $[\text{BrMn}(\text{CO})_4]_2$, 1179 mg (1.94 mmol) **1a** (10 min, 30 °C); Ausb. 893 mg (78%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{MnO}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (593.1) Ber. C 46.57 H 2.55 S 10.81
a) Gef. C 46.34 H 2.36 S 11.09
b) Gef. C 46.28 H 2.66 S 10.67
Molmasse 594 (MS, FD-Methode; ^{120}Sn , ^{55}Mn)

Tetracarbonyl(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')rhenium(I) (3b): a) Ansatz 619 mg (1.52 mmol) $\text{BrRe}(\text{CO})_5$, 928 mg (1.52 mmol) **1a** (25 h, 60 °C); Ausb. 894 mg (81%); Zers.-P. 141 °C, Schmp. 152 °C. – b) Ansatz 430 mg (0.64 mmol) $[\text{ClRe}(\text{CO})_4]_2$, 785 mg (1.29 mmol) **1a** (10 min, 30 °C); Ausb. 816 mg (87%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{ReS}_2\text{Sn}$ (724.4) Ber. C 38.14 H 2.09 S 8.85
a) Gef. C 38.27 H 2.19 S 8.60
b) Gef. C 38.18 H 2.00 S 8.56
Molmasse 726 (MS, FD-Methode; ^{120}Sn , ^{187}Re)

fac-Tricarbonyl(triphenylphosphan)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (4a): Ansatz 844 mg (1.66 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, 1010 mg (1.66 mmol) **1a** (7 h, 30 °C); Ausb. 1195 mg (87%); Zers.-P. 129 °C, Schmp. 140–141 °C.

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{MnO}_3\text{PS}_2\text{Sn}$ (827.4) Ber. C 58.07 H 3.65 S 7.75 Gef. C 58.20 H 3.75 S 7.03
Molmasse 828 (MS, FD-Methode; ^{120}Sn , ^{55}Mn)

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylstannandithiocarboxylato-S)isen(II) (5a): 391 mg (1.84 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und 1120 mg (1.84 mmol) **1a** werden zusammen in 50 ml Diethylether bei 0 °C gelöst. Nach 1 h wird das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert und gut mit Diethylether nachgewaschen. Aus der gesättigten Ether-Lösung fällt in der Kälte das Rohprodukt aus, das aus Aceton/Ether bei –78 °C umkristallisiert wird. Ausb. 438 mg (43%); Zers.-P. 121 °C, Schmp. 130–131 °C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{FeO}_2\text{S}_2\text{Sn}$ (603.1) Ber. C 51.78 H 3.34 S 10.63 Gef. C 52.39 H 3.43 S 9.99
Molmasse 576 ($[\text{M}^+ - \text{CO}]$, MS; ^{120}Sn , ^{56}Fe)

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')isen(II) (5b): 363 mg (1.71 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und 1042 mg (1.71 mmol) **1a** werden zusammen in 50 ml Benzol gelöst und 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 629 mg (64%); Schmp. 120–121 °C.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeOS}_2\text{Sn}$ (575.1) Ber. C 52.21 H 3.50 S 11.15 Gef. C 52.46 H 3.33 S 10.64
Molmasse 576 (MS; ^{120}Sn , ^{56}Fe)

Darstellung der Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-Komplexe 6a, b: 1–2 mmol Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)metallchlorid werden mit der äquivalenten Menge Ligand **1a** in 180 ml Benzol gelöst und in einer Photoapparatur (Hg-Hochdrucklampe TQ 150 Hanau) 30 min belichtet. Alle folgenden Reaktionsschritte müssen unter strengem Lichtausschluß durchgeführt werden. Nach Einengen des Lösungsmittels wird auf einer Kieselgel-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1:1) die erste orange-hellrote Fraktion eluiert und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylstannandithiocarboxylato-*S,S'*)molybdän(II) (**6a**):
Ansatz 509 mg (1.82 mmol) CpMo(CO)₂Cl, 1106 mg (1.82 mmol) **1a**; Ausb. 599 mg (51%);
Zers.-P. 131 °C, Schmp. 143 °C.

C₂₆H₂₀MoO₂S₂Sn (643.2) Ber. C 48.55 H 3.13 S 9.97 Gef. C 48.22 H 2.84 S 9.58
Molmasse 646 (MS, FD-Methode; ¹²⁰Sn, ⁹⁸Mo)

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylstannandithiocarboxylato-*S,S'*)wolfram(II) (**6b**):
Ansatz 383 mg (1.04 mmol) CpW(CO)₂Cl, 632 mg (1.04 mmol) **1a**; Ausb. 312 mg (41%); Zers.-P.
117 °C, Schmp. 128–131 °C.

C₂₆H₂₀O₂S₂SnW (731.1) Ber. C 42.71 H 2.75 S 8.77 Gef. C 43.70 H 1.95 S 9.65
Molmasse 732 (MS, FD-Methode; ¹²⁰Sn, ¹⁸⁴W)

- 1) Als 1. Mitteilung gilt: U. Kunze, P. R. Bolz und W. Winter, Chem. Ber. **114**, 2744 (1981).
- 2) R. E. Dessy, R. C. Pohl und R. B. King, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5121 (1966); R. B. King, Acc. Chem. Res. **3**, 417 (1970).
- 3) P. R. Bolz, U. Kunze und W. Winter, Angew. Chem. **92**, 227 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 220 (1980).
- 4) T. Hättich und U. Kunze, Angew. Chem. **94**, 374 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 364 (1982).
- 5) W. P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, F. Enke Verlag, Stuttgart 1967.
- 6) H. Schumann, K. F. Thom und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **1**, 167 (1963).
- 7) G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange, Liebigs Ann. Chem. **571**, 167 (1951).
- 8) E. Wiberg, E. Amberger und H. Cambensi, Z. Anorg. Allg. Chem. **351**, 164 (1967).
- 9) R. Kramolowsky, Angew. Chem. **81**, 182 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 202 (1969).
- 10) E. Jansons, Russian Chem. Rev. **45**, 1035 (1976) [Uspekhi Khimii **45**, 2020 (1976)].
- 11) R. Mattes, W. Stork und I. Pernoll, Z. Anorg. Allg. Chem. **404**, 97 (1974).
- 12) E. Lindner, R. Grimmer und H. Weber, Angew. Chem. **82**, 639 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 639 (1970); J. Organomet. Chem. **23**, 209 (1970); E. Lindner und R. Grimmer, J. Organomet. Chem. **25**, 493 (1970).
- 13) S. Kato, M. Mizuta und Y. Ishii, J. Organomet. Chem. **55**, 121 (1973); S. Kato, T. Kato, T. Yamauchi, Y. Shibahashi, E. Kakuda, M. Mizuta und Y. Ishii, ebenda **76**, 215 (1974).
- 14) E. Uhlig und E. Uebel, Z. Anorg. Allg. Chem. **337**, 98 (1965).
- 15) M. Maltese, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2664.
- 16) J. M. Burke und J. P. Fackler jr., Inorg. Chem. **11**, 3000 (1972).
- 17) C. D. Schaeffer jr. und J. J. Zuckerman, J. Organomet. Chem. **55**, 97 (1973).
- 18) C. Furlani und M. L. Luciani, Inorg. Chem. **7**, 1586 (1968).
- 19) J. E. Ellis, R. W. Fennell und E. A. Flom, Inorg. Chem. **15**, 2031 (1976).
- 20) G. O. Evans, W. F. Walter, D. R. Mills und C. A. Streit, J. Organomet. Chem. **144**, C34 (1978).
- 21) C. R. Jablonski, J. Organomet. Chem. **142**, C25 (1977).
- 22) P. Reich-Rohrwig, A. C. Clark, R. L. Downs und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. **145**, 57 (1978).
- 23) J. E. Ellis und E. A. Flom, J. Organomet. Chem. **99**, 263 (1975).
- 24) P. R. Bolz, Dissertation, Univ. Tübingen 1982.
- 25) F. Bombin, G. A. Carriedo, J. A. Miguel und V. Riera, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 2049; G. A. Carriedo und V. Riera, J. Organomet. Chem. **205**, 371 (1981).
- 26) U. Kunze und R. Merkel, J. Organomet. Chem. **219**, 69 (1981).
- 27) G. L. Geoffroy und M. S. Wrighton, Organometallic Photochemistry, Academic Press, New York-London 1979.
- 28) D. G. Alway und K. W. Barnett, Adv. Chem. Ser. **168**, 115 (1978).
- 29) Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (Herausg. G. Brauer), Bd. 3, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 30) H. Wawersik und F. Basolo, Inorg. Chem. **6**, 1066 (1967); W. Hieber, G. Faulhaber und T. Theubert, Z. Anorg. Allg. Chem. **314**, 125 (1960).

[67/82]