

Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid, VI¹⁾

Substitutionsreaktionen an Tetracarbonyl(triphenylstannandi-thiocarboxylato-*S,S'*)mangan(I) mit σ -Donorliganden der V. Hauptgruppe

Udo Kunze* und Thomas Hättich

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 3. Januar 1983

Durch thermische Substitution des Tetracarbonylmangan-Chelatkomplexes $(\text{CO})_4\text{MnS}_2\text{CSnPh}_3$ (**1**) mit Donorliganden der V. Hauptgruppe erhält man die facialen Tricarbonylkomplexe $(\text{CO})_3(\text{L})\text{MnS}_2\text{CSnPh}_3$ (**2a**: L = P(OPh)₃, **2b**: L = P(OMe)₃, **2c**: L = PPh₃, **2d**: L = AsPh₃, **2e**: L = SbPh₃, **2f**: L = P(*c*-C₆H₁₁)₃). Dagegen werden mit sterisch anspruchsvolleren Phosphanliganden die meridionalen Komplexe **3f** (L = P(*c*-C₆H₁₁)₃, photochemisch) und **3g** (L = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ (dppe), thermisch) gebildet, die sich leicht in die stabileren facialen Isomeren **2f** bzw. **5c** umlagern. Durch längere thermische Reaktion (L = P(OPh)₃, P(OMe)₃) oder photochemische Umsetzung (L = PPh₃, AsPh₃, SbPh₃) von **1** mit den angegebenen Liganden entstehen die *trans*-Disubstitutionsprodukte **4a–e**. Die Rückbildung **4d** → **2d** wurde UV-spektroskopisch verfolgt und läuft im stöchiometrischen Verhältnis 3:2 mit $k = (1.14 \pm 0.01) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t = 25^\circ\text{C}$) ab. Komplexe mit einzähnig koordiniertem Stannandithiocarboxylat-Liganden lassen sich durch Substitution von **1** mit zweizähnigen Liganden (**5c**: L = dppe, **5d**: L = dipy) oder durch direkte Umsetzung substituierter Carbonylmetallhalogenide (**5b'**: L = PPh₃, M = Re; **5e**: 2 L = P(OPh)₃, M = Mn) darstellen. Die Ergebnisse zeigen, daß sich die thermische Substitution mit einem Dissoziationsmechanismus vereinbaren läßt, während bei der photochemischen Substitution eine Ringöffnung des Chelatliganden anzunehmen ist.

Nucleophilic Addition of Triorganozinc Anions to Carbon Disulfide, VI¹⁾

Substitution Reactions of Tetracarbonyl(triphenylstannanedithiocarboxylato-*S,S'*)manganese(I) with σ -Donor Ligands of Main Group V

The facial tricarbonyl complexes $(\text{CO})_3(\text{L})\text{MnS}_2\text{CSnPh}_3$ (**2a**: L = P(OPh)₃, **2b**: L = P(OMe)₃, **2c**: L = PPh₃, **2d**: L = AsPh₃, **2e**: L = SbPh₃, **2f**: L = P(*c*-C₆H₁₁)₃) are obtained by thermal substitution of the tetracarbonylmanganese chelate complex $(\text{CO})_4\text{MnS}_2\text{CSnPh}_3$ (**1**) with VB donor ligands. With more bulky phosphane ligands, the meridional complexes **3f** (L = P(*c*-C₆H₁₁)₃) and **3g** (L = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ (dppe)) are formed by photolytic and thermal substitution, respectively. **3f** and **g** rearrange easily to the more stable facial isomers **2f** and **5c**. By extended thermal (L = P(OPh)₃, P(OMe)₃) or by photolytic reactions (L = PPh₃, AsPh₃, SbPh₃) of **1** with the given ligands, the *trans*-disubstituted products **4a–e** are obtained. The rearrangement **4d** → **2d** was followed by UV spectroscopy and found to proceed in the stoichiometric ratio 3:2 with $k = (1.14 \pm 0.01) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t = 25^\circ\text{C}$). Complexes with a monodentate stannanedithiocarboxylate ligand are synthesized by substitution of **1** with bidentate ligands (**5c**: L = dppe, **5d**: L = dipy) or by metathesis of substituted carbonylmetal halides (**5b'**: L = PPh₃, M = Re; **5e**:

2 $L = P(OPh)_3$, $M = Mn$). The results show that the thermal substitution is consistent with a dissociative mechanism while the photolytic substitution is assumed to require a ring opening of the chelate ligand.

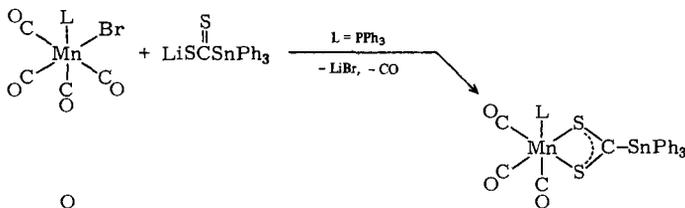
Systematische kinetische und mechanistische Untersuchungen zur Substitution von Chelatkomplexen der VI. Nebengruppe, $(bident)M(CO)_4$ ($M = Cr, Mo, W$), zu Tricarbonylkomplexen, $(bident)M(CO)_3L$, wurden erstmals von *Angelici*^{2,3)} und *Dobson*⁴⁻⁶⁾ durchgeführt. In der VII. Nebengruppe sind Tricarbonylmetall-Chelatkomplexe entweder durch direkte Umsetzung des Chelatligand-Anions mit dem substituierten Carbonylmetallhalogenid, $cis-(CO)_4M(L)X$ ($M = Mn, Re$)⁷⁾, oder durch CO-Substitution des Tetracarbonylkomplexes⁸⁾ zugänglich. In einer Studie des (Diethylthiophosphinato-*S,S'*)rhenium-Komplexes fanden *Lindner* und *Berke*⁹⁾ partielle oder vollständige Verdrängung des Chelatliganden durch Substituenten ohne π -Akzeptoreigenschaften. Einzähnige, schwache π -Akzeptoren ersetzen ausschließlich eine der zueinander *trans*-ständigen CO-Gruppen zum *fac*-Tricarbonylkomplex. Erst durch Substitution mit zweizähnigen Liganden läßt sich der R_2PS_2 -Chelatring zur einzähnigen Koordination aufspalten.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die thermische und photochemische Substitution an dem von uns kürzlich dargestellten Stannandithiocarboxylato-*S,S'*-Komplex $(CO)_4MnS_2CSnPh_3$ (**1**)^{10,11)} mit Phosphanen, Phosphiten, Arsanen und Stibanen sowie über die gezielte Darstellung der einzähnigen Dithiocarboxylato-*S*-Ligandenfunktion¹²⁾.

1. Monosubstitution zu Tricarbonylmetall-Komplexen

Durch mehrstündige Umsetzung des Tetracarbonylkomplexes **1** bei 50°C in THF-Lösung oder durch kurzzeitiges Erhitzen in Toluol am Rückfluß mit den angegebenen Liganden entstehen selektiv die monosubstituierten Tricarbonylkomplexe *fac*- $(CO)_3-(L)MnS_2CSnPh_3$ (**2a-f**) (Schema 1). Der Tricarbonylkomplex **2c** ($L = PPh_3$) wurde

Schema 1



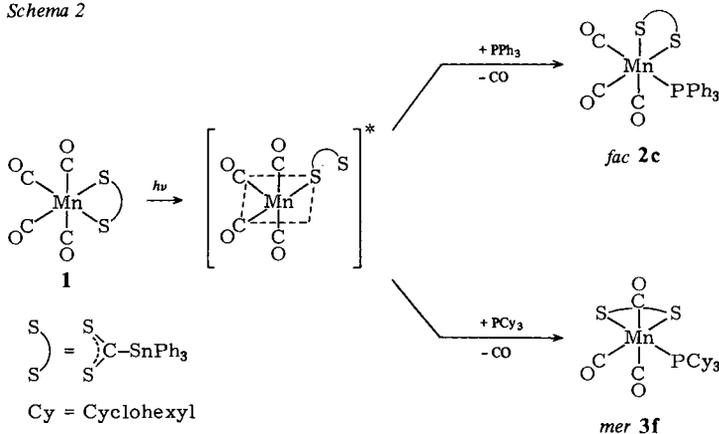
1
1': Re statt Mn

	L		L
a	$P(OPh)_3$	d	$AsPh_3$
b	$P(OMe)_3$	e	$SbPh_3$
c	PPh_3	f	$P(c-C_6H_{11})_3$
c'	PPh_3 , Re statt Mn		

alternativ durch direkte Umsetzung des phosphansubstituierten Metallcarbonylhalogenids dargestellt¹¹⁾. Den analogen Rheniumkomplex **2c'** erhält man besser durch CO-Substitution von $(\text{CO})_4\text{ReS}_2\text{CSnPh}_3$ (**1'**). Alle Monosubstitutionskomplexe liegen einheitlich in der facialen Konfiguration mit intaktem Chelatring vor. Die thermische Substitution erfolgt ausschließlich an den zueinander *trans*-ständigen CO-Gruppen und ist mit einem dissoziativen $\text{S}_\text{N}1$ -Mechanismus¹³⁻¹⁵⁾ vereinbar. Der Stannandithiocarboxylat-Ligand ist somit als schwacher π -Akzeptor anzusehen, der keine labilisierende Wirkung auf die äquatorialen CO-Gruppen ausübt.

Bei längeren Reaktionszeiten bilden die Phosphite Disubstitutionsprodukte, die mit Triphenylphosphan, -arsan und -stiban erst durch photochemische Umsetzung zugänglich sind (s. Abschnitt 2). Eine Ausnahme stellt Tricyclohexylphosphan dar, das photochemisch den meridionalen Tricarbonylkomplex **3f** liefert, der sich in Lösung allmählich in das thermodynamisch stabilere, faciale Isomere **2f** umlagert. Das unterschiedliche Verhalten von Triphenyl- und Tricyclohexylphosphan bei der photochemischen Substitution läßt sich mit der primären Dissoziation einer Metall-Chelat-Bindung erklären (Schema 2). Wahrscheinlich wirkt der Dithiocarboxylat-Ligand als Photonenrezeptor, so daß im angeregten Zustand eine M-S-Bindung gespalten und eine fünffach koordinierte Zwischenstufe gebildet wird. Dieser aktivierte Komplex reagiert mit dem Phosphanliganden unter CO-Substitution und Rückbildung des Chelatrings. Die Richtung der Rechelatisierung hängt entscheidend von der Größe und den elektronischen Eigenschaften des eingeführten π -Akzeptorliganden ab. Wie *Schenk* und *Müller*¹⁶⁾ kürzlich an einer Reihe von olefinsubstituierten Chelatkomplexen der VI. Nebengruppe, $(\text{dppe})\text{M}(\text{ol})(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), nachgewiesen haben, nimmt die Tendenz zur Bildung des *mer*-Isomeren mit steigender π -Akzeptorwirkung des Olefin-Liganden zu. Daß die Bildung des *mer*-Isomeren nicht unbedingt an eine photochemische Anregung geknüpft ist, zeigt die Substitution von **1** mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) unter thermischen Bedingungen. Hierbei entsteht zuerst der *mer*-Tricarbonylkomplex **3g** mit einzähnig koordiniertem dppe, der sich nach längerer Reaktionszeit in den isomeren *fac*-Tricarbonylkomplex **5c** mit einzähnigem Dithiocarboxylat-Liganden umlagert (s. Abschnitt 4).

Schema 2



Tab. 1. Spektroskopische Daten der Tricarbonylkomplexe **2a** – **f**, **2c'**, **3f**, **g**. IR (CCl₄ bzw. fest, KBr), UV (in CHCl₃), ¹H- (in CDCl₃, int. TMS-Standard), ³¹P{¹H}- (in THF, ext. Standard 85proz. H₃PO₄) und ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (in CDCl₃, int. Standard Me₄Sn)

	2a L = P(OPh) ₃ <i>fac</i>	2b P(OMe) ₃ <i>fac</i>	2c PPh ₃ <i>fac</i>	2d AsPh ₃ <i>fac</i>	2e SbPh ₃ <i>fac</i>	2f PCy ₃ <i>fac</i>	2c' PPh ₃ <i>fac</i>	3f PCy ₃ <i>mer</i>	3g dppe <i>mer</i>
IR [cm ⁻¹]									
CCl ₄ : ν(CO)	2937 vs 1976 vs	2033 vs 1969 s	2024 vs 1956 s	2023 vs 1955 s	2021 vs 1945 s	2015 vs 1940 s	2033 vs 1952 vs	2022 w ^{a)} 1934 vs ^{a)}	2018 w ^{a)} 1937 vs ^{a)}
KBr: ν(CO)	1941 m-s 2031 s	1931 m 2025 s	1925 m 2018 s	1929 m 2012 vs	1928 m 2010 vs	1909 m-s 2006 vs	1923 s 2021 vs	1902 m ^{a)} 2023 w	1870 m-s ^{a)} 2011 w
	1970 vs 1933 m-s	1961 vs 1943 s	1944 s 1909 vs	1944 s 1923 s	1947 s 1926 s	1933 s 1917 vs	1931 vs 1909 s	1929 vs 1904 s	1929 vs 1864 s
v(CS)	954 w-m	954 w-m	952 m	951 w-m	950 w-m	953 m	955 w-m	955 w	950 w
UV λ _{max} [nm] (lg ε)									
n → V	311 (3.56)	306 (3.68)	310 ^{b)} (3.91)	313 (3.54)	307 ^{b)} (3.54)	312 (3.69)	288 ^{b)} (3.86)	311 ^{b)} (3.79)	308 ^{b)} (3.86)
π → π*	412 (3.33)	406 (3.48)	414 (3.73)	422 (3.41)	413 (3.35)	432 (3.48)	352 (3.64)	424 (3.41)	448 (3.38)
¹ H-NMR [ppm] J [Hz]									
δ(C ₆ H ₅)	7.46 (mc) 7.18 (mc)	7.62 (mc) 7.43 (mc)	7.39 (mc)	7.51 (mc)	7.36 (mc)	7.79 (mc) 7.32 (mc)	7.36 (mc)	7.65 (mc) 7.42 (mc)	7.34 (mc)
δ(CH _n)		3.72 (d) ³ J _{PH} 11.0				2.2 – 1.0		2.1 – 1.1	3.0 – 2.1 ^{e)}
³¹ P{ ¹ H}-NMR δ [ppm]	127	168	61		56		22.9	66 – 72	97 ^{d)} 79 ^{d)}
¹¹⁹ Sn{ ¹ H}-NMR ^{e)} δ [ppm] J [Hz]		-209.3 (d) ⁴ J _{SnP} 51.3	-208.5 (d) ⁴ J _{SnP} 36.6	-207.5 (s)	-205.3 (s)	-247.4 (d) ⁴ J _{SnP} 31.7	-164.0 (d) ⁴ J _{SnP} 22.0		

a) In CHCl₃. – b) Schulter. – c) AA'BB'MX-System. – d) Zuordnung unklar. – e) δ(¹¹⁹Sn) = –194.9 (s), (CO)₄Re-S₂CsSnPh₃ (1'); δ(¹¹⁹Sn) = –155.7 (s).

Die IR-Spektren der Tricarbonylkomplexe **2a–f**, **2c'** und **3f**, **g** zeigen im Carbonylbereich das erwartete Absorptionsmuster (Tab. 1). Durch Symmetrierniedrigung der *fac*- und *mer*-M(CO)₃-Stufe von C_{3v} bzw. C_{2v} nach C_s beobachtet man in allen Fällen drei IR-aktive Banden der Rassen 2 A' + A''. Die *mer*-konfigurierten Komplexe **3f**, **g** lassen sich durch das charakteristische Intensitätsverhältnis schwach – stark – mittel (mit zunehmender Wellenlänge) einwandfrei identifizieren¹⁴). Die Festkörperspektren der Arsan- und Stiban-Komplexe **2d**, **e** zeigen eine Aufspaltung der langwelligen CO-Absorptionsbande. Die ν(CS₂)-Schwingungsbanden erscheinen im gleichen Bereich wie bei den M(CO)₄-Komplexen (950–980 cm⁻¹)^{10,11}).

Die UV-Spektren der facialen Tricarbonylkomplexe **2a–f** entsprechen weitgehend den unsubstituierten Tetracarbonyl-Stufen¹¹). Da der Ligand L in *cis*-Position zum Chelatliganden steht, hat er nur geringen Einfluß auf die Elektronenanregung im d_{xy}-Orbital des Metalls, das mit dem Chelatliganden in Wechselwirkung tritt. Die Intensität der Absorptionen ist sehr viel höher als die von CT-Übergängen der substituierten und unsubstituierten Carbonylmanganhalogenide^{17,18}). Die n → V- und π → π*-Übergänge des Chelatliganden wurden nach Furlani und Luciani¹⁹) zugeordnet.

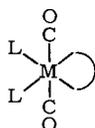
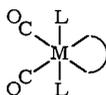
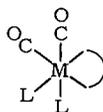
NMR-Spektren: Die Proton-NMR-Spektren der Komplexe mit triphenylsubstituiertem Liganden zeigen ein Multiplett im Aromatenbereich. Im Trimethylphosphit-Komplex **2b** beobachtet man für die Methylgruppen ein Dublett bei δ = 3.72 (³J_{PH} = 11 Hz). Der Alkylbereich des einzähnig koordinierten dppe-Komplexes **3g** enthält ein kompliziertes Multiplett, weil die vier Ethylenprotonen nicht äquivalent sind. Es resultiert ein AA'BB'MX-Spinsystem, das nur mit Hilfe eines Computers zu entschlüsseln ist²⁰).

In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren findet man für die Monophosphan- und Phosphit-Komplexe ein Singulett, das durch das Quadrupolmoment des Mangans in einigen Fällen stark verbreitert ist. Der Rheniumkomplex **2c'** zeigt die für 5d-Metalle typische Hochfeldverschiebung²¹). Ein Vergleich des facialen Tricyclohexylphosphan-Komplexes **2f** mit den *mer*-konfigurierten Komplexen **3f**, **g** ergibt eine Entschirmung des zum Chelatliganden *trans*-ständigen, koordinierten Phosphors.

Die ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren der *fac*-Tricarbonylkomplexe **2b–e** zeigen, daß das Zinnatom im Vergleich zum unsubstituierten Tetracarbonylmangan-Komplex **1** stärker abgeschirmt wird, wobei in der Reihe PPh₃, AsPh₃, SbPh₃ eine geringfügige Tieffeldverschiebung zu beobachten ist^{12,22}).

2. Disubstitution des Tetracarbonylmangan-Komplexes 1

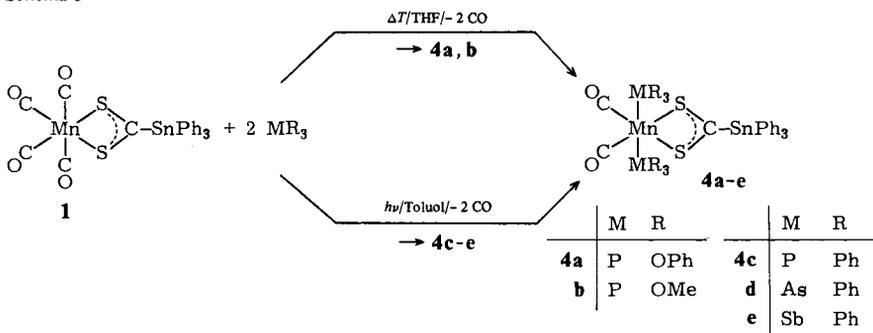
Die Zweitsubstitution von Tetracarbonylkomplexen (bident)M(CO)₄ (M = Cr, Mo, W) erfordert eine höhere Aktivierungsenergie und gelingt deshalb mit schwächeren π-Akzeptoren nur durch photochemische Anregung^{4–6}). Für die Konfiguration der entstehenden Disubstitutionsprodukte sind die isomeren Formen **I–III** möglich.

**I***trans* (CO)–*cis* (L)**II***cis* (CO)–*trans* (L)**III***cis* (CO)–*cis* (L)

Da in allen Fällen zwei IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auftreten, scheidet die *trans*(CO)-Anordnung **I** aus. Diese ist auch aus mechanistischen Gründen unwahrscheinlich, da der Ersts substituent *L* im allgemeinen eine stärker *trans*-dirigierende Wirkung ausübt als der Chelatligand (s. Abschnitt 1). Mit dem gleichen Argument läßt sich die *cis*(L)-Anordnung **III** ausschließen. Als gesichertes Beispiel des Typs **II** in der VII. Nebengruppe ist der Rheniumkomplex *trans*-(PPh₃)₂(CO)₂ReS₂CH bekannt^{23,24}.

Bei der thermischen Umsetzung von (CO)₄MnS₂C SnPh₃ (**1**) mit Phosphiten beobachtet man nach genügend langer Reaktionszeit (10–60 h bei 50 °C) die Abspaltung einer zweiten CO-Gruppe zu den Dicarboxylkomplexen **4a, b**. Die Disubstitution mit den schwächeren π -Akzeptoren PPh₃, AsPh₃ und SbPh₃ zu **4c–e** gelingt erst durch photochemische Aktivierung (Schema 3).

Schema 3



Die geringere thermische Stabilität der Dicarboxylkomplexe **4c–e** zeigt sich in der ausgeprägten Tendenz zur Rückbildung der monosubstituierten Verbindungen **2c–e**. Durch einfaches Erwärmen eines KBr-Preßlings auf 100 °C verschiebt sich das Intensitätsverhältnis der Carbonylabsorptionen in Richtung des einfach substituierten Komplexes. Noch auffälliger ist dieser Effekt in halogenierten Lösungsmitteln: in CHCl₃ findet man allmähliche, in CCl₄ unmittelbare Intensitätsveränderung. Die Rückbildung des Monoarsan-Komplexes **2d** aus **4d** wurde quantitativ UV-spektroskopisch verfolgt (s. Abschnitt 3).

Die IR-Spektren der Dicarboxylkomplexe **4a–e** zeigen im Carbonylbereich zwei Banden gleicher Intensität und damit *cis*-Anordnung der CO-Gruppen (C_{2v}, A₁ + B₁) an (Tab. 2). Die Frequenzlage ist mit dem oben erwähnten Rheniumkomplex²³ vergleichbar. Im Bereich 950–970 cm⁻¹ ist eine $\nu(\text{CS})$ -Absorption zu beobachten¹¹.

Durch Wechselwirkung der zueinander *trans*-ständigen Substituenten *L* treten im Elektronenspektrum zum Teil erhebliche Veränderungen gegenüber den monosubstituierten Verbindungen auf. Die größte Abweichung findet man für den Bis(trimethylphosphit)-Komplex **4b** mit einer bathochromen Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 37 nm. In den Arsan- und Stiban-Komplexen **4d, e** erscheint eine zusätzliche Bande im sichtbaren Bereich, die sich in der bräunlich-violetten Farbe bemerkbar macht.

*NMR-Spektren*²⁵: Das Methylsignal des Trimethylphosphit-Komplexes **4b** erscheint als Pseudo-Triplett mit Zentrum bei $\delta = 3.68$ (Abb. 1). Es handelt sich um ein AA'X₉X'₉-Spinsystem der

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Dicarboxylkomplexe **4a** – **e**. IR (in CHCl_3 (**4a**, **b**) bzw. Toluol (**4c** – **e**) und fest, KBr), UV (in CHCl_3), ^1H - (in CDCl_3 , int. TMS-Standard) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in THF, ext. Standard 85proz. H_3PO_4)

	4a L = $\text{P}(\text{OPh})_3$	4b $\text{P}(\text{OMe})_3$	4c PPh_3	4d AsPh_3	4e SbPh_3
IR [cm^{-1}]					
Lösung: $\nu(\text{CO})^{\text{a)}$			(2014 vw)	(2018 vw)	(2017 vw)
	1978 vs	1963 vs	1931 vs	1948 vs	1928 vs
	1911 s	1891 s	1857 s	1872 s	1866 s
KBr: $\nu(\text{CO})$			(2017 vw)	(2017 vw)	(2014 vw)
	1968 vs	1965 s	1929 vs	1932 vs	1920 vs
	1900 s	1887 vs	1857 s	1867 s	1854 s
$\nu(\text{CS})$	969 w-m	953 w-m	957 w	951 w	946 w
UV λ_{max} [nm] (lg ϵ)					
$n \rightarrow \text{V}$	313 (3.70)	310 (3.66)	312 ^{b)} (3.41)	317 (3.63)	312 (3.66)
$\pi \rightarrow \pi^*$	418 (3.49)	443 (3.47)	417 (3.21)	447 (3.27)	447 (3.29)
				491 (3.27)	472 (3.27)
^1H -NMR [ppm]					
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	7.32 (mc)	7.62 (mc)	7.82 (mc)	7.78 (mc)	7.85 (mc)
	7.12 (mc)	7.42 (mc)	7.55 (mc)	7.54 (mc)	7.35 (mc)
$\delta(\text{CH}_3)$		3.68 (t) ^{c)}			
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	140 – 200	165 – 195 ^{d)}			
δ [ppm]					

^{a)} Die Verbindungen **4c** – **e** wurden wegen ihrer Zersetzlichkeit in chlorierten Lösungsmitteln in Toluol (Ausblenden im Referenzkanal) aufgenommen. – ^{b)} Schulter. – ^{c)} Pseudo-Triplett, siehe Text (in CD_3CN). – ^{d)} $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in CDCl_3 , int. Standard Me_4Sn): $\delta = -219.9$ (t), $^4J_{\text{SnP}} = 51$ Hz.

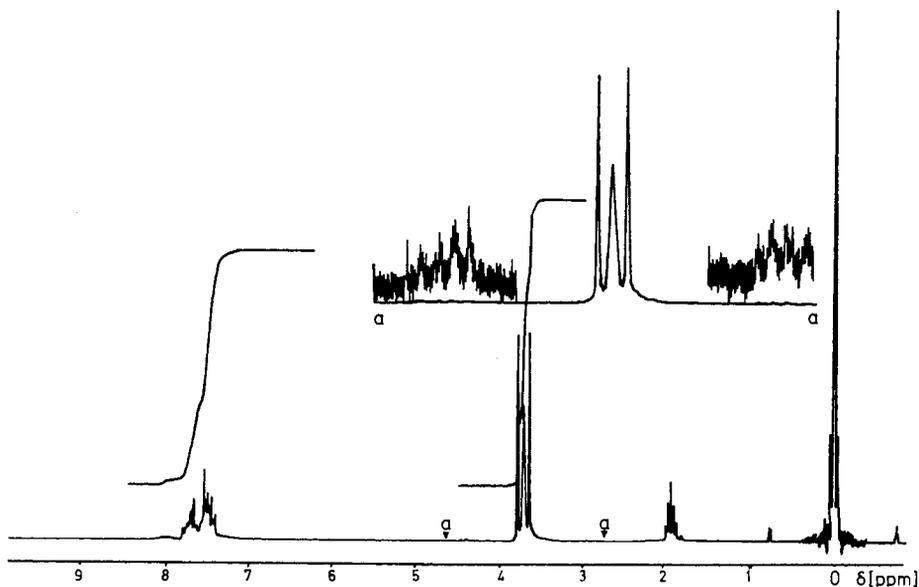


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum des Bis(trimethylphosphit)-Komplexes **4b** (in CD_3CN , int. TMS-Standard). Ausschnitt aa: Alkylbereich (gespreizt, Seitenbanden verstärkt)

beiden *trans*-ständigen, magnetisch nicht äquivalenten Phosphit-Liganden. Spinsysteme des allgemeinen Typs $AA'X_nX'_n$ treten in Verbindungen mit zwei (oder mehr) Phosphoratomen häufig auf²⁶⁾. Zahl und Intensität der Linien hängen entscheidend vom Verhältnis der Kopplungskonstanten $|L/J_{AA'}|$ ab, wobei $|L| = |J_{AX} - J_{AX'}|$ und $|N| = |J_{AX} + J_{AX'}|$. In bestimmten Bereichen lassen sich die Parameter N , L und $J_{AA'}$ dem Spektrum entnehmen. Ist aber – wie im vorliegenden Fall – $|J_{AA'}| \gg |L|$, so resultiert ein Pseudo-Triplett, aus dem sich nur die Summe der Kopplungskonstanten $|N|$ bestimmen läßt. Solche Spektren bezeichnet man als „täuschend einfach“ (deceptive simple). Die mittlere Bande erscheint verbreitert, da sie durch Überlagerung mehrerer dicht beieinanderliegender Linien zustandekommt. Im Spektrum von **4b** läßt sich $|L|$ aus der Halbwertsbreite zu 3.6 Hz abschätzen. Daraus ergeben sich die Kopplungskonstanten $|J_{AX}| \approx 7.4$ Hz (${}^3J_{PH}$) und $|J_{AX'}| \approx 3.7$ Hz (${}^5J_{PH}$).

Für die Simulation wurde ein $AA'X_3X'_3$ -Spinsystem mit den vorgegebenen Werten $\nu_A = 2000$ und $|J_{AA'}| = 50$ Hz ($|J_{XX'}| < 0.01$ Hz) zugrundegelegt. Die Berechnung des Spektrums von **4b** ergibt $|J_{AX}| = |J_{AX'}| = 7.55$, $|J_{AX'}| = |J_{AX}| = 3.49$ und $\nu_X = \nu_{X'} = 294.40$ Hz. Durch die Vereinfachung des Spinsystems erhält man bei der Simulation ein ideales 1:2:1-Triplett, weil die größere Halbwertsbreite des mittleren Signals nicht berücksichtigt wird.

3. UV-spektroskopische Untersuchung der Rekombination des Bis(arsan)-Komplexes **4d**

Wie in Abschnitt 2 beschrieben, zersetzen sich die Komplexe **4c** – **e** im festen und gelösten Zustand unter Rückbildung der monosubstituierten Verbindungen **2c** – **e**. Im UV-Spektrum beobachtet man dabei eine charakteristische Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden, die zur quantitativen Verfolgung des Reaktionsablaufs herangezogen werden kann. Am Beispiel des Bis(arsan)-Komplexes **4d** läßt sich die Stöchiometrie der Umlagerung über die Extinktionswerte für $t = 0$ (bei 491 nm) und $t \rightarrow \infty$ (bei 422 nm) bestimmen. Sie entspricht einer quantitativen Umsetzung gemäß

Tab. 3. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k für die Umlagerung **4d** \rightarrow **2d** bei $t = 25^\circ\text{C}$ mit Hilfe eines Extinktionsdiagramms (Konzentration in $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\bar{\varnothing}$ = Mittelwert)

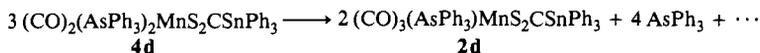
$$\text{Gleichungen: } \ln \left[c(A_0) - \frac{\nu_A}{\nu_B} c(B) \right] = \ln c(A_0) - kt$$

$$\ln [c(B_\infty) - c(B)] = \ln c(B_\infty) - kt \quad (\text{für } \nu_{AA} \rightarrow \nu_{BB})$$

Bekannte Parameter: $c(A_0) = 9.3687$ (bei 491 nm, $t = 0$, $T = 298$ K)
 $c(B_\infty) = 6.2746$ (bei 422 nm, $t \rightarrow \infty$, $T = 291$ K)
 $\nu_A/\nu_B = 1.5$

t [h]	$\bar{\varnothing} c(B)$	$\ln \left[c(A_0) - \frac{\nu_A}{\nu_B} c(B) \right]$	$\ln [c(B_\infty) - c(B)]$
0.5	1.0610	2.0512	1.6513
1.0	1.8742	1.8806	1.4817
1.5	2.7041	1.6701	1.2727
2.0	3.3635	1.4641	1.0685
2.5	3.8811	1.2661	0.8728
3.0	4.3906	1.0235	0.6334

Aus der Steigung berechnete k -Werte: $k = 1.141 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (mit $c(A_0)$)
 Korrelationskoeffizient 99.90%
 $k = 1.130 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (mit $c(B_\infty)$)
 Korrelationskoeffizient 99.90%



im Molverhältnis 3 : 2. Die Kurvenschar bildet bei 420 und 362 nm zwei isosbestische Punkte, die als weiterer Hinweis auf den einheitlichen Reaktionsverlauf angesehen werden können.

Nach der Methode der Extinktionsdiagramme von *Mausser*²⁷⁾ lassen sich prinzipiell die Konzentrationen aller absorbierenden Substanzen in einem Reaktionsgemisch für jeden Zeitpunkt der Umsetzung bestimmen. Dazu werden aus den einzelnen Absorptionskurven die Extinktionswerte bei verschiedenen Wellenlängen gegen die Extinktion bei einer konstanten Referenz-Wellenlänge aufgetragen. Im Extinktionsdiagramm ergeben einheitliche Reaktionen lineare Zusammenhänge für alle Wellenlängen. Mit den bekannten Parametern v_A , v_B , $c(A_0)$ und $c(B_\infty)$ erhält man die Geschwindigkeitskonstante k als Steigung einer Geraden (Tab. 3).

Zur Auswertung wurden die Mittelwerte der Extinktionen bei allen registrierten Wellenlängen verwendet, um den Fehler möglichst klein zu halten. Die Differenz zwischen beiden k -Werten beträgt weniger als 1% und kann mit den unterschiedlichen Bedingungen erklärt werden, unter denen die Spektren zur Bestimmung von $c(A_0)$ und $c(B_\infty)$ aufgenommen wurden.

4. Einzählig koordinierte Stannandithiocarboxylato-S-Komplexe

Einzählig koordinierte Dithiocarboxylato-Komplexe sind wenig bekannt²⁸⁾. Kürzlich berichtete *Schenk*²⁹⁾ über die Darstellung eines Wolframkomplexes mit einfach koordiniertem Phosphoniodithioformiat-Liganden. *Darensbourg*³⁰⁾ erhielt monokoordinierte, anionische Dithioformiato-Komplexe $[\text{HC}(\text{S})\text{SM}(\text{CO})_3]^-$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) durch Insertion von CS_2 in die entsprechenden Hydridokomplexe. Die gleiche Reaktion gelang mit dem Hydridorhenium-Komplex *fac*-($\text{CO})_3\text{Re}(\text{H})(\text{dppe})$, während mit dem entsprechenden Bis(diphenylphosphino)methan-Komplex Einschlebung in den dpmm-Chelatring erfolgt³¹⁾.

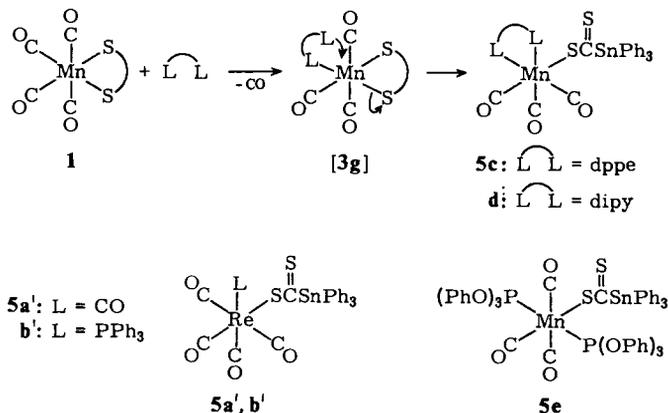
Bei unseren Untersuchungen über Stannandithiocarboxylato-Komplexe konnten wir die einzähligige Koordination an unsubstituierten Metallcarbonyl-Gerüsten nur für $M = \text{Re}$ und Fe nachweisen^{11,12)}. *Lindner* und *Berke*⁹⁾ zeigten am verwandten Dithiophosphinat-System, daß eine Aufspaltung des Chelatrings durch Reaktion mit flüssigem Ammoniak oder durch Substitution mit zweizähligem σ -Donorliganden möglich ist (s. Einleitung). Auch durch Behandlung des zweier-nigen Bis(benzoato)-Komplexes [*fac*-($\text{CO})_3\text{Re}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$] mit CO-Druck erfolgt Ringöffnung und Bildung des einzählig koordinierten Pentacarbonylkomplexes $(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{Ph}$ ⁷⁾. Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß die einzähligige Ligandenfunktion auch bei solchen Metallen zu realisieren sein sollte, die eine ausgeprägte Neigung zur Chelatbildung aufweisen.

Wir versuchten zunächst, den einzählig koordinierten Pentacarbonylmangan-Komplex durch Einleiten von CO in eine Lösung des Tetracarbonylkomplexes $(\text{CO})_4\text{MnS}_2\text{C-SnPh}_3$ (**1**) zu erhalten; es findet aber keine Reaktion statt. Auch bei der analogen Umsetzung des phosphansubstituierten Komplexes *fac*-($\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{MnS}_2\text{CSnPh}_3$ (**2c**) erfolgt keine Öffnung des Chelatrings, sondern es bildet sich unter PPh_3 -Substitution der Tetracarbonylkomplex **1**. Erst durch thermische Umsetzung mit zweizähligem Liganden erhält man die *fac*-Tricarbonylkomplexe **5c, d** (Schema 4) mit einfach koordiniertem Stannandithiocarboxylat.

Mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan läßt sich als Zwischenstufe der *mer*-Tricarbonylkomplex **3g** isolieren (s. Abschnitt 1). Wir setzten deshalb den *trans*-Bis(triphenylphosphit)-Komplex $[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$, in dem die CO-Gruppen meridional ange-

ordnet sind¹⁴⁾, mit Lithium-triphenylstannandithiocarboxylat um und erhielten den Komplex **5e** mit einzähnig koordiniertem Dithiocarboxylat-Liganden. Dagegen läßt sich durch direkte Umsetzung von *cis*-(CO)₄(PPh₃)MnBr mit Ph₃SnCS₂Li kein einfach koordinierter Komplex nachweisen, sondern es erfolgt CO-Substitution zum Chelatkomplex **2c**. Der einzähnig koordinierte Rheniumkomplex **5b'** ist aber ebenso wie der unsubstituierte Komplex **5a'** auf diesem Wege zugänglich.

Schema 4



Massenspektren: Die geringere thermische Stabilität der einzähnig koordinierten Stannandithiocarboxylato-Komplexe zeigt sich in den Massenspektren, in denen der Molekülpeak nur für **5c**, **d** nach der Felddesorptionsmethode nachzuweisen ist. Beim Rheniumkomplex **5a'** findet man die M(CO)₄-Stufe als höchstes Fragment, so daß eine Umwandlung in den Chelatkomplex **1'** anzunehmen ist.

IR-Spektren: Im Carbonylbereich erscheinen die erwarteten Absorptionsmuster für die M(CO)₅- (**5a'**), M(CO)₄- (**5b'**) und M(CO)₃-Stufe (**5c** – **e**) (Tab. 4). Die Lage der beiden $\nu(\text{CS})$ -Absorptionsbanden in den einzähnig koordinierten Komplexen ist eher mit den Spektren der Stannandithiocarbonsäureester³²⁾ zu vergleichen. Die große Frequenzdifferenz entspricht der unterschiedlichen C–S-Bindungsordnung.

UV-Spektren: Für den einzähnig koordinierten Stannandithiocarboxylat-Liganden findet man zusätzlich eine langwellige Absorption oberhalb 500 nm, die einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang entspricht³³⁾. Da auch die Coliganden (dppe, dipy) elektronische Übergänge verursachen, ist eine eindeutige Zuordnung im $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bereich nicht immer möglich.

NMR-Spektren: Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des dppe-Komplexes **5c** zeigen Äquivalenz der beiden Phosphoratome und Methylengruppen an, wie für die *fac*-Konfiguration zu erwarten ist¹⁶⁾. Da die indirekte Kopplung nicht aufgelöst ist (²J_{PH} < 0.5 Hz), beobachtet man im Protonenspektrum nur ein Dublett für die CH₂-Gruppen (³J_{PH} = 15.1 Hz). Die Lage des ¹¹⁹Sn-NMR-Signals eignet sich als Sonde für die Koordination des Stannandithiocarboxylat-Liganden²²⁾. Im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von **5b'** beobachtet man eine beträchtliche Hochfeldverschiebung gegenüber den Chelatkomplexen **1'** ($\Delta\delta = -55.7$) und **2c'** ($\Delta\delta = -47.4$).

Tab. 4. Spektroskopische Daten der einzähnig koordinierten Stannandithiocarboxylato-Komplexe **5a'**¹⁾, **5b'**, **5c-e**. IR (in CCl₄ (**5a'**, **5b'**) bzw. CHCl₃ (**5c-e**) und fest, KBr), UV (in CHCl₃), ¹H- (in CDCl₃, int. TMS-Standard) und ³¹P{¹H}-NMR (in THF, ext. Standard 85proz. H₃PO₄)

	5a' L = CO	5b' PPh ₃	5c dppe	5d dipy	5e P(OPh) ₃
IR [cm ⁻¹]					
Lösung: ν(CO)	2134 w (2072 vw) 2035 vs 1999 m	2090 m 2020 m 1999 vs 1962 m	2012 vs 1952 s 1920 m-s	2015 vs 1930 s 1921 s	2064 w 1991 w 1947 s
KBr: ν(CO)	2133 s 2072 s 2040 vs 2024 vs 1981 vs	2085 m 2005 s 1988 vs 1965 vs	2005 s 1944 vs 1912 vs	2010 s 1916 vs 1910 vs	2060 w 1982 vs 1937 vs
ν(CS)	1024 m 814 w	1022 m 813 w	1014 m 812 w	1017 m 801 w	1024 m 822 w
UV λ _{max} [nm] (lg ε)					
n → V	327 (4.07)	321 (4.27)	297 ^{a)} (4.09)	292 (4.23)	297 (3.27)
π → π* ^{b)}	379 (3.39)	384 (3.75)	330 (4.13) 401 (3.76)	317 ^{a)} (3.94) 394 ^{a)} (3.54) 453 ^{a)} (3.33)	402 (3.00)
n → π*	513 (2.38)	512 (2.31)	513 (2.32)	517 ^{a)} (3.09)	546 (2.81)
¹ H-NMR [ppm] J[Hz]					
δ(C ₆ H ₅)	7.69 (mc) 7.39 (mc)	7.55 (mc) 7.35 (mc)	7.35 (mc)	7.45 (mc) ^{c)}	7.33 (mc)
δ(CH ₂)			2.83 (d) ³ J _{PH} 15.1		
³¹ P{ ¹ H}-NMR δ [ppm]		7.0 ^{d)}	45 – 90 ^{e)}		145 – 165 ^{e)}

a) Schulter. – b) Überlagerung mit Charge-Transfer-Banden. – c) Bipyridin: δ = 9.31 (mc), 8.04 (mc) (teilweise Überlagerung mit Phenylsignalen). – d) ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (in CDCl₃, int. Standard Me₄Sn): δ = -211.4 (d), ⁴J_{SnP} = 10.7 Hz. – e) Sehr intensitätsschwach.

5. Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, daß der Triphenylstannandithiocarboxylat-Ligand als guter σ-Donor, aber schwacher π-Akzeptor anzusehen ist. Dadurch werden die äquatorialen Carbonylgruppen stabilisiert, und die thermische Monosubstitution führt zum *fac*-Tricarbonylkomplex.

Bei der Zweitsubstitution entsteht wegen der *trans*-dirigierenden Wirkung des Phosphit-Liganden der *cis*-Dicarbonylkomplex. Für die photochemische Substitution ist dagegen ein Ringöffnungsmechanismus des Chelatliganden zu diskutieren, wie die Bildung des *mer*-konfigurierten Komplexes mit Tricyclohexylphosphan und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan zeigt. Die leichte Umlagerung zum *fac*-Isomeren beweist, daß dieses die thermodynamisch stabile Konfiguration darstellt. Die Stannandithiocarboxylato-Komplexe verhalten sich genau entgegengesetzt wie die oktaedrischen 1,2-Diphosphinoethan-Komplexe der VI. Nebengruppe (diphos)M(CO)₃L (M = Cr, Mo, W). Bei diesen wird die *mer*-Konfiguration stabilisiert, wenn L ein guter π-Akzeptor ist, und die Isomerisierung primär gebildeter, facialer Komplexe erfolgt in umgekehrter Richtung^{16,34}.

Kinetische Messungen von *Schenk*¹⁶⁾ ergeben keinen Hinweis, daß die *fac-mer*-Isomerisierung unter Liganddissoziation abläuft. Die Aktivierungsentropie ist negativ und spricht damit gegen eine Ringöffnung des Chelatliganden diphos. Die Substitution von L erfordert aber das Durchlaufen der *fac*-Konfiguration, also beim Vorliegen der *mer*-Form eine Reisoomerisierung, deren Geschwindigkeit stark vom Metall abhängt. Die Bedeutung der facialen Konfiguration auch für die CO-Substitution geht aus unseren Beobachtungen klar hervor, da eine Zweitsubstitution aus der *mer*-Form nicht erfolgt.

Wir danken Herrn Dr. *D. Rehder*, Univ. Hamburg, für die Simulation eines ¹H-NMR-Spektrums und Herrn Prof. *G. Gauglitz*, Univ. Tübingen, für die Diskussion der kinetischen Messung. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet; ebenso der Firma *Schering AG.*, Bergkamen, für eine Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Stickstoff-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln. Die Reinigung der Komplexe kann gewöhnlich an der Luft durchgeführt werden. Für die Säulenchromatographie wurde Silicagel (Merck) verwendet. Die photochemische Substitution wurde mit einer Hg-Hochdrucklampe „TQ 150 Hanau“ unter schwachem N₂-Gegenstrom vorgenommen. Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen, speziell von (CO)₄MnS₂CsPh₃ (I), siehe Lit.¹¹⁾, *trans*-[O(Ph)₃]₂Mn(CO)₃Br wurde nach Lit.¹⁴⁾ erhalten.

Tab. 5. Analytische Daten der Reaktionsprodukte

	Analysenwerte			Gef. C			Molmasse ^{a)} (ber.)	
	Ber. C	H	S	C	H	S		
2a	54.88	3.45	7.33	54.22	3.23	7.69	874 ^{b)}	(875.4)
2b	43.57	3.51	9.30	44.06	3.75	8.87	690	(689.2)
2c	58.07	3.65	7.75	58.36	3.85	7.56	828	(827.4)
2d	55.14	3.47	7.36	55.26	3.77	7.38	872	(871.4)
2e	52.33	3.29	6.98	52.39	3.44	7.27	918	(918.2)
2f	56.82	5.72	7.58	56.57	5.87	7.79	846	(845.6)
2c'	50.12	3.15	6.69	50.11	3.01	6.47	958 ^{b)}	(958.7)
3f	56.82	5.72	7.58	56.71	5.81	7.83	846	(845.6)
3g	59.83	4.08	6.66	60.43	3.96	7.27	936 ^{c)}	(963.5)
4a	59.14	3.92	5.54	59.23	4.24	5.34	1156 ^{b)}	(1157.7)
4b	41.30	4.24	8.17	41.51	4.08	8.32	786	(785.3)
4c	64.48	4.27	6.04	63.78	4.76	5.52	1062	(1061.7)
4d	59.55	3.95	5.58	59.02	4.32	4.37	—	(1149.6)
4e	55.07	3.65	5.16	54.34	3.15	4.42	—	(1243.2)
5b'	49.91	3.06	6.50	49.00	2.94	5.47	986 ^{b)}	(986.7)
5c	59.83	4.08	6.66	59.29	3.96	6.81	964	(963.5)
5d^{d)}	53.29	3.21	8.89	52.87	2.98	9.23	—	(721.3)
5e	58.75	3.82	5.41	58.69	4.01	5.74	—	(1185.7)

a) MS, FD-Methode. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich die Werte auf die häufigsten Isotopen ¹²⁰Sn, ⁵⁵Mn, ¹⁸⁷Re, ⁷⁵As, ¹²¹Sb. — b) Bez. auf ¹¹⁸Sn. — c) [M — CO]. — d) Ber. N 3.88 Gef. N 3.57.

IR: Perkin-Elmer IR-Spektralphotometer 598 mit Datenstation 3600 und Fourier-Spektrometer IFS 114c von Bruker. – UV: Acta MVII-Spektralphotometer von Beckman. – NMR: Multi-kern-Spektrometer WP 80 von Bruker. – MS: Massenspektrometer MAT 711 A von Varian, Bremen (FD-Methode, 8 kV).

Darstellung der fac-Tricarbonylkomplexe 2a–f durch thermische Substitution: 0.6–1.2 g (1–2 mmol) $(\text{CO})_4\text{MnS}_2\text{CSnPh}_3$ (**1**) werden mit der äquivalenten Menge Ligand unter den angegebenen Bedingungen (Zeit, Solvens, Temp.) umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird nach Abziehen des Lösungsmittels mit Toluol/*n*-Hexan aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt. Aus der ersten orangefarbenen Fraktion erhält man die reinen Komplexe **2a–f** durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan, das mit wenigen Tropfen Diethylether versetzt wurde. Die Darstellung der Rheniumverbindung **2c'** erfolgt analog aus $(\text{CO})_4\text{ReS}_2\text{CSnPh}_3$ (**1'**).

fac-Tricarbonyl(triphenylphosphit)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (2a): 10 h, THF, 50 °C; Ausb. 32%, Schmp. 114–117 °C.

fac-Tricarbonyl(trimethylphosphit)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (2b): 3 h, THF, 50 °C; Ausb. 38%, Schmp. 83–85 °C.

fac-Tricarbonyl(triphenylphosphan)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (2c): 20 min, Toluol, Rückfluß; Ausb. 36%, Schmp. 140–141 °C (> 129 °C Zers.).

fac-Tricarbonyl(triphenylarsan)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (2d): 20 min, Toluol, Rückfluß; Ausb. 39%, Schmp. 132 °C.

fac-Tricarbonyl(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')(triphenylstiban)mangan(I) (2e): 20 min, Toluol, Rückfluß; Ausb. 38%, Schmp. 134 °C.

fac-Tricarbonyl(tricyclohexylphosphan)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (2f): 12 h, THF, 50 °C; Ausb. 38%, Zers. > 117 °C.

fac-Tricarbonyl(triphenylphosphan)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')rhenium(I) (2c'): 20 min, Toluol, Rückfluß; Ausb. 47%, Schmp. 167–169 °C (> 157 °C Zers.).

Darstellung der mer-Tricarbonylkomplexe 3f, g

mer-Tricarbonyl(tricyclohexylphosphan)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (3f): Die Lösung von 0.63 g (1.06 mmol) **1** und 0.96 g (3.45 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ in Toluol wird unter Durchleiten von N_2 in einer Belichtungsapparatur bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird säulenchromatographisch mit Toluol die erste rote Fraktion eluiert und daraus **3f** durch Umkristallisieren aus Diethylether/*n*-Hexan isoliert. Ausb. 0.70 g (78%), Schmp. 122–123 °C.

mer-Tricarbonyl[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-P](triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (3g): Die Lösung von 0.59 g (1.0 mmol) **1** und 0.40 g (1.0 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan in 40 ml Toluol wird 20 min unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen auf die Hälfte des Volumens beginnt die Fällung eines orangefarbenen Niederschlags, die durch Abkühlen vervollständigt wird. **3g** wird aus Diethylether/*n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.78 g (81%), Schmp. 112–115 °C (> 97 °C Zers.).

Darstellung der Dicarbonylmangan-Komplexe 4a, b durch thermische Substitution: 0.65 g (1.1 mmol) **1** werden mit dem 2–2.5-fachen Überschuß Triphenyl- bzw. Trimethylphosphit versetzt und zusammen in 40 ml THF bei 50 °C 60 bzw. 10 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Toluol/*n*-Hexan (1:1) chromatographiert. **4a, b** lassen sich aus Diethylether unter Zusatz von etwas *n*-Hexan umkristallisieren.

cis-Dicarbonyl-trans-bis(triphenylphosphit)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (4a): Ausb. 0.39 g (31%), Schmp. 126–128 °C.

cis-Dicarbonyl-trans-bis(trimethylphosphit)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (4b): Ausb. 0.31 g (36%), Schmp. 118–119 °C.

Photochemische Darstellung der Dicarboxylmangan-Komplexe 4c–e: Die Lösung von 0.8–1.0 g (1.3–1.6 mmol) **1** und dem Liganden L (L = PPh₃, AsPh₃, SbPh₃) in 2.2–2.5-fachem Überschuß in Toluol wird 10–15 min unter schwachem Durchfluß von N₂ belichtet. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von orange nach rotbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt mit Toluol aufgenommen und über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Die erste, gelbe bis rotbraune Fraktion wird bis zur Trockne eingedampft und mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Die Komplexe **4c–e** verbleiben im Rückstand.

cis-Dicarboxyl-trans-bis(triphenylphosphan)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (4c): Ausb. 18%, Schmp. 170 °C.

cis-Dicarboxyl-trans-bis(triphenylarsan)(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')mangan(I) (4d): Ausb. 11%, Schmp. 111–116 °C.

cis-Dicarboxyl(triphenylstannandithiocarboxylato-S,S')trans-bis(triphenylstiban)mangan(I) (4e): Ausb. 11%, Schmp. 128–133 °C.

Darstellung von Stannandithiocarboxylato-S-Komplexen durch direkte Umsetzung: Ca. 1 mmol Carbonylmetallhalogenid wird bei Raumtemp. in THF-Lösung mit der äquivalenten Menge Lithium-triphenylstannandithiocarboxylat · 2 Dioxan¹¹⁾ umgesetzt. Nach Säulenchromatographie mit CCl₄/CH₂Cl₂ (1:1) (**5a'**, **5b'**) bzw. Toluol (**5e**) erhält man die betreffenden Komplexe, die aus CHCl₃/*n*-Hexan umkristallisiert werden. Zur Darstellung des Rheniumkomplexes **5a'** siehe Lit.¹¹⁾.

cis-Tetracarboxyl(triphenylphosphan)(triphenylstannandithiocarboxylato-S)rhenium(I) (5b'): Ansatz 0.58 g (1.06 mmol) *cis*-(CO)₄(PPh₃)ReBr, Reaktionszeit 8 h, Ausb. 0.82 g (78%), Schmp. 153 °C.

mer-Tricarboxyl-trans-bis(triphenylphosphit)(triphenylstannandithiocarboxylato-S)mangan(I) (5e): Ansatz 0.88 g (1.05 mmol) *mer,trans*-(CO)₃[P(OPh)₃]₂MnBr, Reaktionszeit 15 h, Ausb. 0.80 g (64%), Zers. > 132 °C.

Darstellung von Stannandithiocarboxylato-S-Komplexen durch CO-Substitution: Die Lösung von 0.59 g (1.0 mmol) (CO)₄MnS₂C₂SnPh₃ (**1**) und die äquimolare Menge 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan bzw. 2,2'-Bipyridin in 40 ml THF wird 20 min unter Rückfluß gehalten. Danach wird die Lösung in der Wärme bis zur beginnenden Kristallisation von **5c**, **d** eingeeengt. Wegen Zersetzung am Licht muß **5d** im Dunkeln aufgearbeitet werden.

fac-[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-P,P']tricarboxyl(triphenylstannandithiocarboxylato-S)mangan(I) (5c): Ausb. 0.72 g (75%), Schmp. 182–184 °C u. Zers.

fac-(2,2'-Bipyridin-N,N')tricarboxyl(triphenylstannandithiocarboxylato-S)mangan(I) (5d): Ausb. 0.49 g (68%), Zers. > 180 °C.

Die analytischen Daten aller beschriebenen Komplexe sind in Tab. 5 zusammengestellt.

¹⁾ V. Mittel.: T. Hättich und U. Kunze, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 655 (1983).

²⁾ R. J. Angelici und J. R. Graham, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5586 (1965); J. R. Graham und R. J. Angelici, ebenda **87**, 5590 (1965).

³⁾ R. J. Angelici und J. R. Graham, Inorg. Chem. **6**, 988 (1967); J. R. Graham und R. J. Angelici, ebenda **6**, 992 (1967).

⁴⁾ L. W. Houk und G. R. Dobson, Inorg. Chem. **5**, 2119 (1966); J. Chem. Soc. A **1966**, 317; G. R. Dobson und L. W. Houk, Inorg. Chim. Acta **1**, 287 (1967).

⁵⁾ G. C. Faber und G. R. Dobson, Inorg. Chem. **7**, 584 (1968); Inorg. Chim. Acta **2**, 479 (1968).

⁶⁾ G. R. Dobson, Inorg. Chem. **8**, 90 (1969); G. R. Dobson und G. C. Faber, Inorg. Chim. Acta **4**, 87 (1970); G. R. Dobson und A. J. Rettenmaier, ebenda **6**, 507 (1972).

- 7) *E. Lindner* und *R. Grimmer*, *J. Organomet. Chem.* **31**, 249 (1971).
- 8) *E. Lindner* und *R. Grimmer*, *J. Organomet. Chem.* **25**, 493 (1970).
- 9) *E. Lindner* und *H. Berke*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **27**, 767 (1972); *J. Organomet. Chem.* **39**, 145 (1972).
- 10) *T. Hättich* und *U. Kunze*, *Angew. Chem.* **94**, 374 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 364 (1982).
- 11) *U. Kunze* und *T. Hättich*, *Chem. Ber.* **115**, 3665 (1982).
- 12) *T. Hättich*, Dissertation, Univ. Tübingen 1982.
- 13) *R. J. Angelici* und *F. Basolo*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2495 (1962).
- 14) *R. J. Angelici*, *F. Basolo* und *A. J. Poe*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2215 (1963).
- 15) *R. J. Angelici*, *Inorg. Chem.* **3**, 1099 (1964).
- 16) *W. A. Schenk* und *H. Müller*, *Chem. Ber.* **115**, 3618 (1982).
- 17) *R. J. Angelici* und *F. Basolo*, *Inorg. Chem.* **2**, 728 (1963).
- 18) *H. B. Gray*, *I. Bernal* und *E. Billig*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3404 (1962).
- 19) *C. Furlani* und *M. L. Luciani*, *Inorg. Chem.* **7**, 1586 (1968).
- 20) *T. J. Batterham* und *R. Bramley*, *Org. Magnet. Reson.* **3**, 83 (1971).
- 21) *S. O. Grim*, *D. A. Wheatland* und *W. McFarlane*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5573 (1967).
- 22) *B. Mathiasch* und *U. Kunze*, *Inorg. Chim. Acta*, zur Veröffentlichung angenommen.
- 23) *M. Freni*, *D. Giusto* und *P. Romiti*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 4093 (1971).
- 24) *V. G. Albano*, *P. L. Bellon* und *G. Ciani*, *J. Organomet. Chem.* **31**, 75 (1971).
- 25) *S. O. Grim* und *D. A. Wheatland*, *Inorg. Chem.* **8**, 1716 (1969).
- 26) *R. K. Harris*, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964); *R. K. Harris* und *E. G. Finer*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2805.
- 27) *H. Mauser*, *Formale Kinetik*, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.
- 28) *E. Jansons*, *Russian Chem. Rev.* **45**, 1035 (1976) [*Uspekhi Khimii* **45**, 2020 (1976)].
- 29) *W. A. Schenk*, *T. Schwietzke* und *H. Müller*, *J. Organomet. Chem.* **232**, C 41 (1982).
- 30) *D. J. Darensbourg*, *A. Rokicki* und *M. Y. Darensbourg*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3223 (1981).
- 31) *F. W. Einstein*, *E. Enwall*, *N. Flitcroft* und *J. M. Leach*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 885 (1972).
- 32) *U. Kunze*, *P. R. Bolz* und *W. Winter*, *Chem. Ber.* **114**, 2744 (1981).
- 33) *S. Kato*, *M. Mizuta* und *Y. Ishii*, *J. Organomet. Chem.* **55**, 121 (1973).
- 34) *W. A. Schenk* und *F. E. Baumann*, *Chem. Ber.* **115**, 2615 (1982).

[5/83]