

## DAS VERHALTEN VON THIOBENZOYLCHLORID GEGENÜBER $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

EKKEHARD LINDNER, HELMUT WEBER UND HANS-GEORG KARMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Februar 1969)

### SUMMARY

Brown, thermic stable, diamagnetic, trimeric, tetrameric and polymeric tetracarbonyl(thiobenzoyl)manganese complexes which have no conductivity, are obtained from  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$  and the strong Lewis base  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  at  $-78^\circ$  in tetrahydrofuran. On the basis of their IR spectra these compounds must be discussed either as thioketone or as thiocarbene complexes.

### ZUSAMMENFASSUNG

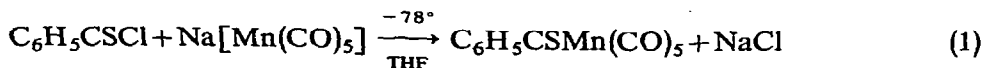
Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$  und der starken Lewis-Base  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  lassen sich bei  $-78^\circ$  in Tetrahydrofuran (THF) die braunen, thermisch stabilen, diamagnetischen, trimeren, tetrameren und polymeren Tetracarbonyl(thiobenzoyl)mangan-Verbindungen isolieren, die keine Leitfähigkeit zeigen und auf Grund der IR-Spektren entweder als Thioketon- oder als Thiocarbon-Komplexe aufzufassen sind.

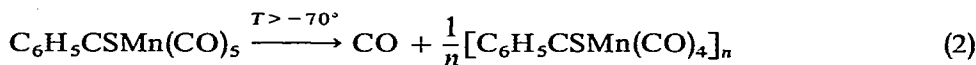
### EINLEITUNG

Im Zuge unserer systematischen Untersuchungen über das Verhalten von Säurehalogeniden gegenüber Lewis-Säuren<sup>1-4</sup> und Lewis-Basen<sup>5-9</sup> haben wir nun auch Thioacylhalogenide mit Carbonylmetallaten umgesetzt. Als sehr hinderlich erwies sich jedoch die Tatsache, dass nur wenige Thioacylhalogenide überhaupt bekannt bzw. stabil sind. Thiobenzoylchlorid ist das bisher einzige in jeder Hinsicht gesicherte diesbezügliche Säurechlorid und wurde bereits 1920 von Staudinger und Siegart<sup>10</sup> aus Dithiobenzoesäure und  $\text{SOCl}_2$  erhalten.

#### Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$ mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

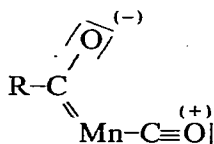
Vereinigt man die THF-Lösungen der stöchiometrischen Mengen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$  und  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  bei  $-78^\circ$  so wird zwar primär nahezu quantitativ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSMn}(\text{CO})_5$  gebildet, das jedoch bereits oberhalb  $-70^\circ$  pro Mn-Atom ein Mol CO abgibt.





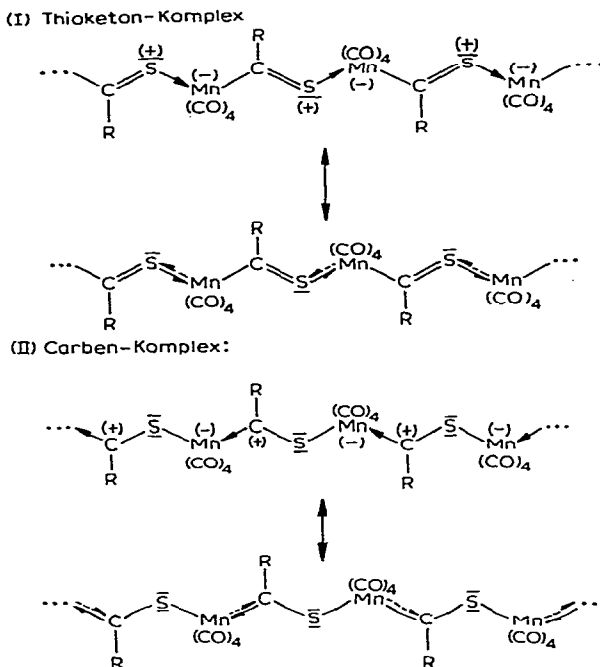
Im Gegensatz zu allen anderen Reaktionen des  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anions mit Acylhalogeniden<sup>11</sup>, Carbonsäureanhydriden<sup>12,13</sup> oder sogar Sulfonylhalogeniden<sup>5,9</sup> bzw. Sulfonsäureanhydriden<sup>7</sup>, bei denen das Reaktionsprodukt noch einen intakten  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest enthält, kann ein derartiges Produkt hier nicht gefasst werden. Vielmehr lässt sich in jedem Falle eine gegenüber Luftsauerstoff indifferente, unpolare, diamagnetische, chromatographisch einheitliche, braune Verbindung isolieren, der die Formel  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CSMn}(\text{CO})_4]_n$  zukommt, wobei sich  $n$  auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen in  $\text{CHCl}_3$  zu 3 oder 4 ergibt, je nachdem ob die Reaktionsmischung *schnell* oder *langsam* auf Raumtemperatur erwärmt wird, zumal die Abspaltung von CO bei tiefen Temperaturen (etwa  $-60^\circ$ ) nur sehr zögernd vonstatten geht. Die trimere Verbindung löst sich in  $\text{CHCl}_3$  und anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen sehr gut, die tetramere dagegen in den gleichen Mitteln nur sehr langsam. Bei genügend langem Warten (einige Stunden) erweist sie sich dennoch als gut löslich. Das Löslichkeitsverhalten der tetrameren Manganverbindung legt die Vermutung nahe, dass diese im festen Zustand polymer vorliegt, eine Depolymerisation in kleinere Bruchstücke also erst beim Lösungsvorgang eintritt. Bemerkenswerterweise sinkt das Molekulargewicht des "Tetrameren" im Verlaufe einiger Tage auf das des "Trimeren" ab. Bei sehr langsamem Auftauen der Reaktionsmischung stellt man schliesslich eine nahezu völlige Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes fest, was für eine hochpolymere Modifikation spricht. Der Polymerisationsgrad des Tetracarbonyl(thiobenzoyl)mangans wird also ganz entscheidend von der Reaktionsdauer beeinflusst.

Eingehende Untersuchungen haben ergeben, dass die am Mangan durch den Austritt von CO hinterlassene Koordinationslücke durch den Schwefel besetzt wird, wofür insbesondere IR-Daten sprechen. Die bei den Acylmangan-pentacarbonylen<sup>11</sup> beobachtete langwellige Lage der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande weist auf eine erhebliche Beteiligung der polaren Grenzform hin. Ersetzt man in den Acylresten den Sauerstoff formal



durch Schwefel, so werden ganz ähnliche Verhältnisse erwartet, nämlich ein Absinken des C-S-Bindungsgrades. Berücksichtigt man schliesslich noch die im Vergleich zum Sauerstoff infolge des grösseren Atomradius leichtere Polarisierbarkeit des Schwefels, so wird dessen nucleophile Funktion verständlich, die noch dadurch gesteigert wird, dass die polare Grenzform am Schwefel eine negative Ladung erhält. Aus sterischen Gründen erscheint eine intramolekulare CO-Abspaltung ausgeschlossen, so dass sich zwangsläufig höher polymere Produkte bilden. Der schon ursprünglich vorliegenden Mn-C-Bindung fügt sich noch eine zusätzliche Mn-S-Verknüpfung hinzu, insgesamt erhält man also alternierende  $\cdots\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{C}(\text{R})-\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{C}(\text{R})-\text{S}\cdots$ -Einheiten. Während somit über das Verknüpfungsprinzip keinerlei Zweifel bestehen, kann die Verbindung entweder als Thioketon- oder Carben-Komplex (vgl. z.B. Ref. 14) angesehen werden, worüber auch das IR-Spektrum kein entscheidendes Kriterium

liefert. Auffallend ist, dass im IR-Spektrum zwischen  $700$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  keine Absorption auftritt, die einer C-S-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Stattdessen erscheint bei  $630\text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande mittlerer bis schwacher Intensität, die auf eine  $\nu(\text{C-S})$ -Valenzschwingung hinweist. In Übereinstimmung mit den Vorschlägen (I) und (II) zeigt das Spektrum ausserdem vier sehr kurzweilige C-O-



Absorptionen (*cis*-Position der CO-Gruppen) bei  $2100$ ,  $2020$ ,  $2011$  und  $1955\text{ cm}^{-1}$  für die trimere und  $2090$ ,  $2032$ ,  $2008$  und  $1956\text{ cm}^{-1}$  für die tetramere (Lsg. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sowie  $2077$ ,  $2030$ ,  $1998$  und  $1955\text{ cm}^{-1}$  (fest/KBr) für die polymere Verbindung mit  $n > 4$ . Eine Entscheidung darüber, ob (I) oder (II) vorliegt, kann nur eine Röntgenstrukturuntersuchung erbringen, der Mn-C-Abstand sollte bei einem Carben-Komplex grösser als  $2\text{ \AA}$  sein<sup>15</sup>.

Untersuchungen über das Verhalten von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$  gegenüber der Lewis-Base  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  haben ergeben, dass die Reaktion grundsätzlich anders abläuft als diejenige mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ . Alle Ergebnisse deuten bisher auf einen Dithiolat-Komplex hin<sup>16</sup>. Hierüber wird jedoch zu gegebener Zeit an anderer Stelle berichtet.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel müssen getrocknet und  $\text{N}_2$ -gesättigt sein.

#### I. Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$ mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

Tris[tetracarbonyl(thiobenzoyl)mangan].  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (2.72 g, 12.5 mMol)

wird in 40 ml THF gelöst und bei  $-78^{\circ}$  zu einer Lösung von 1.95 g (12.5 mMol)  $C_6H_5CSCl$  in 20 ml THF getropft. Nach raschem Erwärmen auf Raumtemperatur wird filtriert (G4), und das THF i. Vak. abgezogen. Den braunen Rückstand wäscht man solange mit Petroläther, (G3), bis das Filtrat farblos abläuft. Die auf der Fritte zurückbleibende Verbindung erweist sich als reines  $[C_6H_5CSMn(CO)_4]_3$ . Ausb. 70–80%. (Gef.: C, 46.38; Mn, 19.14; S, 11.01; Mol.-Gew. kryoskop. in  $CHCl_3$ , 841.  $C_{33}H_{15}Mn_3O_{12}S_3$  ber.: C, 45.85; Mn, 19.07; S, 11.13%; Mol.-Gew., 864.50.)

*Tetrakis[tetracarbonyl(thiobenzoyl)mangan]*. Die Reaktion wird gemäss obiger Vorschrift durchgeführt, mit dem Unterschied, dass man die Reaktionsmischung erst innerhalb von 2–3 Stunden auf Raumtemperatur kommen lässt. Ausb. 70–80%. (Gef.: C, 46.59; Mn, 18.89; S, 11.13; Mol.-Gew. kryoskop. in  $CHCl_3$ , 1160.  $C_{44}H_{20}Mn_4O_{16}S_4$  ber.: C, 45.85; Mn, 19.07; S, 11.13%; Mol.-Gew., 1152.67.)

*Polymeres Tetracarbonyl(thiobenzoyl)mangan*. Die Reaktion wird ebenfalls nach der vorstehenden Vorschrift durchgeführt, nur dass man in diesem Falle die Reaktionsmischung etwa 24 Stunden bei  $-50$  bis  $-60^{\circ}$  hält und dann erst auf Raumtemperatur erwärmt. Das erhaltene polymere Tetracarbonyl(thiobenzoyl)mangan erweist sich nach der Aufarbeitung im Gegensatz zur trimeren und tetrameren Verbindung als nahezu unlöslich. Ausb. 80%. (Gef.: C, 46.81; Mn, 18.81.  $[C_{11}H_5MnO_4S]_n$  ber.: C, 45.85; Mn, 19.07%.)

Führt man die oben beschriebenen Versuche in Einschlussrohren durch, so lassen sich in jedem Falle mit einer Geissler-Pumpe nach Toepler 0.9 bis 0.95 Mol CO pro Grammatom Mn abpumpen und mittels einer Lösung von  $CuCl/NH_3$  nachweisen.

## II. IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter  $700\text{ cm}^{-1}$ ) diente eine CsJ-Austauschoptik.

DANK

Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens danken wir sehr herzlich für die grosszügige Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen und für die Überlassung des IR-Gerätes. Ausserdem sind wir dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums sehr zu Dank verpflichtet.

## LITERATUR

- 1 E. LINDNER UND H. KRANZ, *Z. Naturforsch., B*, 20 (1965) 1305.
- 2 E. LINDNER UND H. KRANZ, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3800.
- 3 E. LINDNER UND H.-G. KARMANN, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 548.
- 4 E. LINDNER UND H. WEBER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2832.
- 5 E. LINDNER UND H. WEBER, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 727.
- 6 E. LINDNER UND H. KRANZ, *Z. Naturforsch., B*, 22 (1967) 675.
- 7 E. LINDNER UND H. WEBER, *Z. Naturforsch., B*, 22 (1967) 1243.

- 8 E. LINDNER UND H. KRANZ, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3438.
- 9 E. LINDNER, H. WEBER UND G. VITZTHUM, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 431.
- 10 H. STAUDINGER UND J. SIEGWART, *Helv. Chim. Acta*, 3 (1920) 824.
- 11 W. BECK, W. HIEBER UND H. TENGLER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 862.
- 12 W. HIEBER, W. BECK UND E. LINDNER, *Z. Naturforsch., B*, 16 (1961) 229.
- 13 W. HIEBER UND E. LINDNER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2042.
- 14 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 15 O. S. MILLS UND A. D. REDHOUSE, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 1082.
- 16 E. LINDNER UND H. WEBER, unveröffentlichte Ergebnisse.

*J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 303–307