

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN VII*. DARSTELLUNG VON CF₃S-DERIVATEN DES MANGAN- CARBONYLS

J. GROBE UND F. KOBER

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen den 18. März 1970)

SUMMARY

The reactions of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ with CF_3SX ($\text{X} = \text{SCF}_3, \text{Cl}, \text{SCH}_3, \text{SC}_6\text{H}_5$) always lead to the formation of the binuclear complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ (I) with two SCF_3 bridges. The compound $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ with two different bridging ligands can be obtained as main product only with $\text{X} = \text{SCH}_3$. With CF_3SCl and $\text{CF}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$ the formation of (I) is accompanied by redox processes which produce $(\text{CF}_3\text{S})_2$ and MnCl_2 and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and MnS respectively. No CF_3S derivatives are obtained by the reaction of $\text{CF}_3\text{SE}(\text{CH}_3)_2$ compounds ($\text{E} = \text{N}, \text{As}$) with $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. The reasons for the different behaviour of the CF_3SX compounds are discussed. By the reaction of $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ with CF_3SCl the intermediate product $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SCF}_3$ could not be isolated even at low temperature (20°); besides (I), $(\text{CF}_3\text{S})_2$ and $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ are formed as products of a redox-reaction. NMR and IR data for the new complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ are presented.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit CF_3SX ($\text{X} = \text{SCF}_3, \text{Cl}, \text{SCH}_3, \text{SC}_6\text{H}_5$) führen immer zur Bildung des Zweikernkomplexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ (I) mit zwei SCF_3 -Brücken. Nur bei $\text{X} = \text{SCH}_3$ wird als Hauptprodukt die Verbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ mit zwei verschiedenen Brückenliganden erhalten. Bei CF_3SCl und $\text{CF}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$ ist die Bildung von (I) begleitet von Redoxprozessen, die $(\text{CF}_3\text{S})_2$ und MnCl_2 bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und MnS liefern. $\text{CF}_3\text{SE}(\text{CH}_3)_2$ -Verbindungen ($\text{E} = \text{N}, \text{As}$) ergeben bei der Umsetzung mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ keine CF_3S -Derivate. Die Gründe für das verschiedene Verhalten der CF_3SX -Verbindungen werden diskutiert. Bei der Umsetzung von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ mit CF_3SCl lässt sich selbst bei niedrigen Temperaturen (20°) die Zwischenstufe $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SCF}_3$ nicht fassen; neben (I) entstehen $(\text{CF}_3\text{S})_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ als Produkte einer Redox-Reaktion. KMR- und IR-Daten des neuen Komplexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ werden mitgeteilt.

* VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

EINLEITUNG

Die Umsetzung von Mangancarbonyl mit Verbindungen des Typs $(CF_3)_2EX^2$ ($E = P, X = Cl, Br, J, SCF_3, SeCF_3, P(CF_3)_2$; $E = As, X = J$), die zu Zweikernkomplexen der Zusammensetzung $Mn_2(CO)_8E(CF_3)_2X$ führen, lassen erwarten, dass entsprechende Derivate auch mit $CF_3E'X$ -Verbindungen ($E' = S, Se$) zugänglich sein sollten. Diese Erwartung wird durch die Existenz einer Reihe solcher Verbindungen bestätigt. Bei der direkten Reaktion von $Mn_2(CO)_{10}$ mit $(CF_3)_2PE'CF_3$ ($E' = S, Se$)² wurden die Komplexe $Mn_2(CO)_8(CF_3)_2PE'CF_3$, bei der Umsetzung von $Mn_2(CO)_8E(CF_3)_2J$ ($E = P, As$)^{2,3} und $Mn(CO)_5J^3$ mit $Hg(E'CF_3)_2$ die Verbindungen $Mn_2(CO)_8E(CF_3)_2E'CF_3$ und $[Mn(CO)_4E'CF_3]_2$ erhalten. Andere Wege zur Darstellung solcher Derivate wurden durch Umsetzung von $HMn(CO)_5$ mit $(R_FSe)_2$ ⁴ bzw. von Carbonylhalogeniden mit $AgSCF_3$ ⁵ besprochen.

Eine optimistische Prognose bezüglich der direkten Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit CF_3SX -Verbindungen lassen auch die Analogien zwischen $(CF_3)_2EX$ - und CF_3SX -Derivaten zu, die zum Beispiel in der Stabilität und der Bildungstendenz der $(CF_3)_2E-E(CF_3)_2$ -Verbindungen und des CF_3S-SCF_3 ⁶ sowie im Pseudohalogencharakter^{7,8} der $(CF_3)_2E$ - und CF_3S -Reste zum Ausdruck kommen.

Andererseits führten Untersuchungen von King⁹ über die Umsetzung von Eiscarbonylen mit $(CF_3S)_2, (C_3F_7S)_2, AgSCF_3$ und $Hg(SCF_3)_2$ nur im Fall des $[C_3F_7Fe(CO)_3SCF_3]_2$ zu einem SCF_3 überbrückten Derivat.

Neben der Erweiterung der Stoffklasse der $Mn_2(CO)_8E(CF_3)_2X$ -Verbindungen im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Ligandeneigenschaften von CF_3 -Element-Gruppierungen^{8,10,11} interessierte in der vorliegenden Arbeit vor allem die Frage, welche Eigenschaften der CF_3SX -Verbindungen den Reaktionsablauf bestimmen.

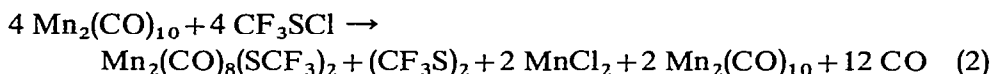
DIE UMSETZUNGEN VON MANGANCARBONYL MIT CF_3SSCF_3 UND CF_3SCI

Aufgrund der hohen Elektronegativität der CF_3 -Gruppe¹², die in der Pauling-Skala¹³ noch über der des Chlors liegt, dürften die Elektronegativitäten der SCF_3 -Gruppe und des Chlors etwa gleich sein. Trotzdem weisen die beiden Verbindungen CF_3SCI und CF_3SSCF_3 in ihrem reaktiven Verhalten beträchtliche Unterschiede auf. Bis(trifluormethyl)-disulfid ist eine relativ stabile und reaktionsträge Substanz. Umsetzungen, die unter Spaltung der S-C oder S-S-Bindung ablaufen, sind nur in geringer Zahl bekannt¹⁴; dagegen gibt es eine Vielzahl von Reaktionen, bei denen sich CF_3SSCF_3 bildet¹⁵. In dieser Hinsicht besteht eine Parallele zur grossen Bildungstendenz der $E_2(CF_3)_4$ -Verbindungen ($E = P, As$). CF_3SCI ist eine sehr reaktionsfähige Verbindung, die mit H-aciden Partnern leicht unter HCl-Abspaltung reagiert und deshalb zur Einführung der SCF_3 -Gruppe besonders geeignet ist⁶. Vom Standpunkt der Elektronegativität erwarten wir für die Reaktion der beiden Verbindungen mit $Mn_2(CO)_{10}$ gleiches, aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität verschiedenes Verhalten.

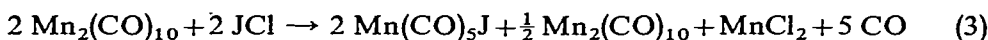
Die Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit CF_3SSCF_3 bestätigte zunächst die Erwartung, dass die Reaktionen der CF_3SX -Verbindungen denen der $(CF_3)_2EX$ -Derivate analog sein und nach Gl. (1) ablaufen würden:



Bei 120° bildet sich unter Freisetzung von 1.8 mMol CO je mMol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ der gelbe Zweikernkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$, der schon durch Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ unter milden Bedingungen³ erhalten wurde. Beide Reaktionen durchlaufen als Zwischenstufe den Einkernkomplex $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SCF}_3$, der aber selbst bei 50° sofort zum Zweikernkomplex weiterreagiert. Dagegen bildet sich bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Chlor das $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ schon bei niedriger Temperatur; die Dimerisierung zum Zweikernkomplex erfolgt erst bei Temperaturen oberhalb 120°. Die Elektronegativität der Reste ist also nicht allein reaktionsbestimmend, wesentlich sind ausserdem die Ligandeneigenschaften der Gruppen. Die SCF_3 -Gruppe ist demnach ein besserer Brückenligand als das Chlor. Diese Folgerung fand ihre experimentelle Bestätigung in der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit CF_3SCl . Der erwartete Zweikernkomplex mit einer SCF_3 - und einer Cl-Brücke konnte in den bei 80° erhaltenen Reaktionsprodukten nicht aufgefunden werden. Neben dem symmetrischen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ -Komplex und MnCl_2 lagen nur $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $(\text{CF}_3\text{S})_2$ vor. Die CO-Menge von 3.5 mMol je mMol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ist mit einer Umsetzung nach (2) zu vereinbaren:



Das Mangancarbonyl wirkt gegenüber dem CF_3SCl also als Reduktionsmittel, ein Befund, der durch eigene Beobachtungen bei anderen Systemen¹ und durch die kürzlich publizierten Ergebnisse von Lindner und Vitzthum¹⁶ bestätigt wird. Das Verhalten von CF_3SCl gegenüber $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ähnelt dem des JCl . Auch hier findet sich nur die eine Hälfte der Ausgangsverbindung als Carbonylderivat $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$, während das Chlor im nichtflüchtigen Rückstand fixiert ist¹⁷:



DIE UMSETZUNGEN VON $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ MIT CF_3SSR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

Die Reaktionen der unsymmetrischen Disulfide mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ waren deshalb von besonderem Interesse, weil bei ihnen keine entsprechend starke Oxydationswirkung wie beim CF_3SCl zu erwarten ist. Andererseits ist wegen der verschiedenen Elektronegativität von CF_3 und R [$X(\text{CF}_3) = 3.4$; $X(\text{CH}_3) = 2.0$; $X(\text{C}_6\text{H}_5) = 2.4$] eine beträchtliche Polarität der S-S-Bindung vorauszusehen. Bei einem Ablauf der Reaktion nach (1) sollten als Hauptprodukte die Zweikernverbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)\text{SR}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ bzw. C_6H_5 anfallen.

Bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit CF_3SSCH_3 bei 100° wurde tatsächlich der unsymmetrische Zweikernkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ als Hauptprodukt neben dem symmetrischen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ (Molverhältnis 3/1) erhalten.

Ausserdem fiel eine gelbe, nichtsublimierbare und wenig lösliche Verbindung an, bei der es sich wahrscheinlich um ein tri- oder tetrameres Molekül $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SCH}_3]_x$ mit den von Abel¹⁸ angegebenen Konstitutionen handelt. Der Zweikernkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCH}_3)_2$ lag im Reaktionsgemisch nicht vor. Das gewünschte $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ konnte auch durch Variation der Reaktionstemperatur (75–100°) nicht in grösserer Ausbeute gewonnen werden.

Über den Ablauf der Umsetzungen besteht noch wenig Klarheit. Grundsätzlich sind die Zwischenstufen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SCF}_3$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SCH}_3$ durch homolyti-

sche Spaltung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und CF_3SSCH_3 denkbar. Die Möglichkeit einer teilweisen Symmetrisierung des Disulfids unter den Bedingungen der Reaktion kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden. In diesem Fall würde die Umsetzung des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit drei verschiedenen Disulfiden CF_3SSCH_3 , CF_3SSCF_3 und CH_3SSCH_3 erfolgen.

Bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{CF}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$ wurde keine Zweikernverbindung der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SC}_6\text{H}_5$ erhalten. Als Produkte der Reaktion wurden $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$, Biphenyl, Mangansulfid und CO nachgewiesen. Auch $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SC}_6\text{H}_5]_x$ mit $x=3$ oder 4 lag im Reaktionsgemisch nicht vor. Da die $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SC}_6\text{H}_5]_4$ -Clusterverbindung auf anderem Weg erhalten wurde¹⁹, sind sicher nicht sterische Gründe für den überraschenden Reaktionsablauf verantwortlich zu machen.

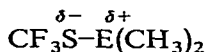
Der Bildungsweg der identifizierten Produkte ist noch unklar. Eine der eigentlichen Reaktion vorgeschaltete Symmetrisierung ist nicht vollkommen auszuschließen. Von entscheidender Bedeutung für den Reaktionsablauf ist sicher die Bildungstendenz von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ und Biphenyl. Die CO-Menge von etwa 6 mMol je mMol umgesetztes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ spricht für die Formulierung (4):



DIE UMSETZUNGEN VON $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ MIT $\text{CF}_3\text{SE}(\text{CH}_3)_2$ (E = N, As)

Schon bei der Reaktion von Mangancarbonyl mit $(\text{CF}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ war die geringe Tendenz der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung, als Brückenligand in Zweikernkomplexe einzutreten, aufgefallen². Neben der symmetrischen Verbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ entstand in geringer Menge nur ein Substitutionsprodukt der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Ein Teil der Ausgangsverbindungen wurde unverändert zurückgewonnen. Im Gegensatz zu allen anderen Umsetzungen mit CF_3SX -Verbindungen gelang bei den Reaktionen des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{CF}_3\text{SE}(\text{CH}_3)_2$ (E = N, As) unter verschiedenen Bedingungen (80–90°) die Einführung der SCF_3 -Gruppe nicht. Die Bildung geringer Mengen MnS bei hohen Temperaturen ist auf Zersetzungserscheinungen zurückzuführen, sonst konnten die Ligandenverbindungen praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

Dieser zunächst überraschende Befund findet seine Deutung, wenn man die Bindungsverhältnisse in den $\text{CF}_3\text{SE}(\text{CH}_3)_2$ -Verbindungen betrachtet. Wegen der hohen Elektronegativität der CF_3 -Gruppe ist sowohl die Donatorfunktion des Schwefels als auch die der Elemente N und As stark abgeschwächt. Die hohe Polarität der S–E-Bindung



führt zu einer Bindungsverstärkung durch Einbezug der einsamen Elektronenpaare des Bindungspartners E in die S–E-Bindung.

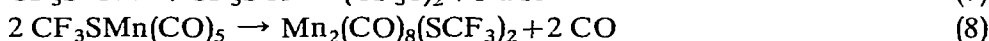
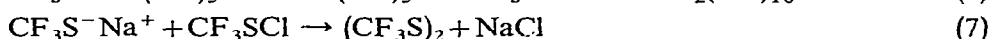
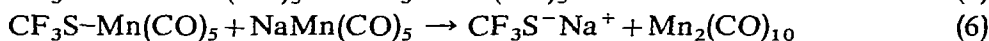
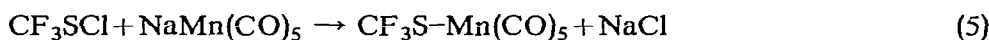
Dadurch tritt eine für die Umsetzung erforderliche Spaltung der S–E-Bindung nicht ein.

Interessant wäre in diesem Zusammenhang das Verhalten der anderen homologen Verbindung $\text{CF}_3\text{SP}(\text{CH}_3)_2$, die aber bisher weder aus CF_3SCl und $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ noch durch Umsetzung von CF_3SCl mit $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ zugänglich war.

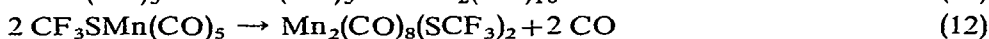
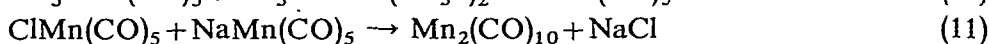
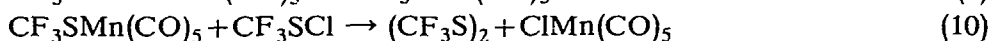
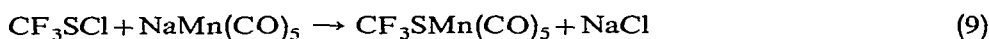
DIE UMSETZUNG VON $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ MIT CF_3SCl

Ziel dieser Umsetzung war es, unter milden Bedingungen den Einkernkomplex $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SCF}_3$ zu gewinnen. Ein Hinweis auf die mögliche Existenz dieser Verbindung ergibt sich aus der Bildung des analogen $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$ -Derivats bei $T < 20^\circ$ aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ und $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ²⁰. CF_3SCl und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ wurden in Di-n-butyläther zur Reaktion gebracht. Schon weit unterhalb Zimmertemperatur zeigten Veränderungen der Komponenten das Einsetzen einer Umsetzung an. Bei der Aufarbeitung des schliesslich auf 20° erwärmten Gemisches wurden in etwa gleichen Mengen der Zweikernkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ erhalten. Daneben lag als weiteres Reaktionsprodukt $(\text{CF}_3\text{S})_2$ vor. Für die Bildung dieser Verbindungen lassen sich zwei Reaktionsfolgen diskutieren:

SCHEMA 1



SCHEMA 2

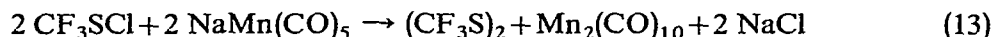


Der erste Reaktionsschritt besteht in beiden Fällen im Angriff des CF_3SCl auf das $\text{NaMn}(\text{CO})_5$. Ein Teil des dabei gebildeten $\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_5$ reagiert selbst bei 20° unter CO-Eliminierung zum Zweikernkomplex weiter; der Rest wird zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ umgesetzt. Für die letzte Reaktion sind die in Schema 1 und Schema 2 angegebenen Wege denkbar. Welcher Formulierung der Vorzug zu geben ist, lässt sich schwer entscheiden, da die Einkernverbindung nicht in Substanz isolierbar und deshalb eine experimentelle Überprüfung der Reaktionen (6) und (10) nicht möglich ist.

Das in Schema 1 angenommene Anion SCF_3^- wurde in einem anderen Zusammenhang von Seel *et al.*²¹ zur Deutung eines Reaktionsmechanismus postuliert.

Andererseits waren alle Versuche erfolglos, aus CSF_2 mit MF (M = Alkali-metall und NH_4^+) die Derivate MSCF_3 zu gewinnen. Die Umsetzungen führten zu einer Oligo- oder Polymerisation des CSF_2 ²².

Da bei der Reaktion von CF_3SCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und das $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ in etwa gleichen Mengen anfallen, müssen die Reaktionen (6) und (8) in Schema 1 bzw. die Reaktionen (10)/(11) und (12) in Schema 2 mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen. Im übrigen ergibt sich durch Summation der Gl. (5) bis (7) bzw. (9) bis (11) dieselbe Brutto-Redoxgleichung (13):



Die reduzierende Wirkung des $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Anions gegenüber CF_3SCl ist in Einklang mit den Resultaten, die wir bei der Umsetzung mit anderen Carbonylmationen

erhielten²³, und mit den Beobachtungen von Lindner und Vitzthum¹⁶ bei der Reaktion von Organosulfenylchloriden RSCl mit Metallcarbonylen $\text{M}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$).

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{X}$ -Komplexe sind in einer direkten Synthese aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und CF_3SCl nur bedingt zugänglich, da die Ligandeneigenschaften von X und die Stabilität der S-X -Bindung die Reaktion stark beeinflussen.

Ist X als Brückenligand geeignet und die S-X -Bindung spaltbar ($\text{X} = \text{SCF}_3, \text{SCH}_3$), so läuft die Reaktion im erwarteten Sinn ab; es werden die Zweikernverbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{SCF}_3, \text{SCH}_3$) gebildet. Bei dem unsymmetrischen Disulfid CH_3SSCF_3 treten Nebenreaktionen auf, die zu symmetrischen Komplexen mit SCF_3 bzw. SCH_3 -Brückenliganden führen, wobei in Übereinstimmung mit den weiter unten beschriebenen Gesetzmässigkeiten bei SCF_3 der Zweikernkomplex, bei SCH_3 höherkernige Verbindungen erhalten werden.

Bei $\text{X} = \text{Cl}$ und SC_6H_5 wird die denkbare Bildung der unsymmetrischen Zweikernderivate zugunsten thermodynamisch stabilerer Produkte umgangen. In beiden Fällen bildet sich $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$, während der Rest X zu stabilen Folgeprodukten reagiert; bei CF_3SCl zu Manganchlorid und $(\text{CF}_3\text{S})_2$, bei $\text{CF}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$ zu Mangansulfid und Biphenyl.

In den Verbindungen $\text{CF}_3\text{S-E}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{As}$) bestimmt die hohe Stabilität der E-S -Bindung das Reaktionsverhalten. Bei niedrigen Temperaturen bleibt die Umsetzung aus, unter verschärften Bedingungen treten Zersetzungsreaktionen ein.

Die Umsetzung des Carbonylmetallatanions $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ mit CF_3SCl wird durch eine Redoxreaktion bestimmt, die auch schon bei neutralen Carbonylen beobachtet wird. Neben dem symmetrischen Zweikernkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ finden sich als Produkte der Reaktion $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $(\text{CF}_3\text{S})_2$.

Ein interessanter Aspekt ergibt sich, wenn man die beschriebenen Umsetzungen im Rahmen der Derivate des Mangancarbonyls mit formal positiv einwertigem Mangan betrachtet. Diese Derivate lassen sich in drei Klassen einteilen:

Die Einkernverbindungen des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SC}_6\text{F}_5$), die Zweikernkomplexe der Formel $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{XY}$ mit $\text{X} = \text{Y}$ und $\text{X} \neq \text{Y}^{2,3}$ und die mehrkernigen Clusterstrukturen der Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}]_n$ ($n = 3$ oder 4)^{18, 19, 24-26}. Die beiden ersten Typen werden durch Liganden grosser Elektronegativität stabilisiert, letztere erhält man bevorzugt mit Liganden geringerer Elektronegativität; Monomere treten in diesem Fall nicht auf. Für alle drei Klassen lassen sich Konstitutionsformeln angeben, die mit der Edelgasregel in Einklang stehen und durch den Diamagnetismus der Verbindungen bestätigt werden.

In diese Gesetzmässigkeiten fügen sich die Ergebnisse der Umsetzungen von CF_3SX -Verbindungen mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zwanglos ein.

Es wird verständlich, dass sich die stark elektronegative SCF_3 -Gruppe immer als Brückenligand in Zweikernkomplexen, dass sich die weniger stark elektronegative SCH_3 -Gruppe ausserdem als Ligand in mehrkernigen Komplexen findet. Der Ablauf der Reaktionen wird allerdings ausser durch die Gruppenelektronegativität wesentlich durch die Ligandeneigenschaften von SCF_3 und X sowie durch die Festigkeit der S-X -Bindung bestimmt.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die neue Verbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ konnte selbst durch fraktionierte Sublimation nicht von dem gleichzeitig gebildeten symmetrischen Komplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ abgetrennt werden. Eine analytische Untersuchung schied deshalb als Beweis aus. Die Identifizierung gelang auf spektroskopischem Weg.

DAS IR-SPEKTRUM

Im IR-Spektrum finden sich die Absorptionen der SCH_3 -Brücke im CH-Valenz- und Deformationsbereich und eine Reihe zusätzlicher CO-Banden im CO-Valenzbereich, deren Frequenzwerte mit den als Mittel aus den Daten der symmetrischen Komplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{SCF}_3$, $\text{X} = \text{SCH}_3$)^{3,8,27} berechneten Werten gut übereinstimmen (Tabelle 1).

TABELLE 1

VERGLEICH DER GEMESSENEN CO-FREQUENZEN (IN CM^{-1}) MIT DEN ALS MITTELWERTEN AUS DEN DATEN DER SYMMETRISCHEN KOMPLEXE $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{RS})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) BERECHNETEN FREQUENZEN

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCH}_3)_2$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$	Errechnete Mittelwerte	Gemessene Werte
2074	2098	2086	2083
2016	2038	2027	2023
2002	2026	2014	2014
1969	1996	1983	1984

Dieser Befund bestätigt die früheren Ergebnisse bezüglich der Beeinflussung des Bindungssystems durch die Brückenliganden und weist die SCF_3 -Gruppe erneut als stärkeren π -Akzeptor verglichen mit SCH_3 aus¹⁰.

DIE KERNRESONANZSPEKTREN

Die ^{19}F - und ^1H -KMR-Spektren bestätigen das Vorhandensein des unsymmetrischen Komplexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ im Reaktionsgemisch und erlauben eine Aussage über das Mengenverhältnis der beiden Anteile. Die Integration des ^{19}F -KMR-Spektrums ergibt, dass sich die Mengen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ wie 1/3 verhalten. Das ^{19}F -KMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\phi_{\text{F}} 34.1$ ppm und $\phi_{\text{F}} 34.6$ ppm (CCl_3F als innerer Standard). Die Resonanz bei 34.1 ppm ist dem symmetrischen Komplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ ³, die Absorption bei 34.6 ppm dem $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ zuzuordnen.

Die Möglichkeit einer *syn-anti*-Isomerie des $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ oder $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ als Ursache der beiden ^{19}F -Signale scheidet aus, da sich für das reine $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ selbst bis -40° keine Aufspaltung des Signals bei 34.1 ppm ergibt.

Das Protonenspektrum zeigt nur eine Resonanz bei $\tau_{\text{H}} 8.0$ ppm und schliesst damit sowohl eine *syn-anti*-Anordnung von SCF_3 und SCH_3 im $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ als auch das Vorhandensein von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCH}_3)_2$ im Reaktionsgemisch aus.

TABELLE 2

BEDINGUNGEN UND PRODUKTE DER UMSETZUNGEN MIT CF_3SX -VERBINDUNGEN

Lfd. Nr.	CF_3SX -Verbindung	Eingesetzte Menge (mmol)	Reaktionszeit (Std.)	Reaktionstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Produkte	mMol CO je mMol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Nachweis ^a
1	$(\text{CF}_3\text{S})_2$	10	10	120	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$	1.8	IR, KMR, MS
2	$(\text{CF}_3\text{S})_2$	10	12	80	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$	1.5	IR, KMR, MS
3	CF_3SCI	5	5	80	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$, MnCl_2 , $(\text{CF}_3\text{S})_2$	3.5	IR, ZMR, MS, MnCl_2 als AgCl, Mol-Gew.
4	CF_3SSCH_3	5	10	100	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{SCH}_3$ u. höherkernige Komplexe Wie bei Umsetzung 4	3.0	IR, KMR, MS
5	CF_3SSCH_3	5	5	75	Wie bei Umsetzung 4	3.0	IR, KMR, MS
6	$\text{CF}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$	5	10	90	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$, MnS , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	6.0	IR, KMR, MS MnS als H_2S
7	$\text{CF}_3\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5	10	80	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ in Spuren		MS
8	$\text{CF}_3\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5	10	95	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$		IR, KMR, MS
9	$\text{CF}_3\text{S}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$	5	10	80	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{CF}_3\text{S})_2$		Mol.-Gew.
10	$\text{CF}_3\text{SCLi} + \text{NaMn}(\text{CO})_5$	5	48	30	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{CF}_3\text{S})_2$	0.9	IR, KMR, MS Mol.-Gew.

^a IR = Infrarot-Spektrum, KMR = Kernmagnetisches Resonanzspektrum, MS = Massenspektrum.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Allgemeine Untersuchungsmethoden*

Die Infrarotspektren der Produkte wurden mit dem Grupp-Parsons Gitterspektrographen Modell "Spectromaster" in Nujol, die KMR-Spektren mit einem Varian Associates A 56/60 KMR-Spektrometer in CCl_4 registriert. Als innerer Standard diente CCl_3F .

2. *Ausgangsverbindungen*

CF_3SCI und $(\text{CF}_3\text{S})_2$ wurden durch Fluorierung von CCl_3SCI mit NaF in Sulfolan (Tetramethylsulfon) dargestellt und durch eine Tieftemperaturrektifikation getrennt²⁸. Als Ausgangsprodukt für die übrigen CF_3SX -Derivate diente $\text{CF}_3\text{-SCI}$. Nach in der Literatur beschriebenen Verfahren wurde durch Umsetzung mit Dimethylamin das $\text{CF}_3\text{SN}(\text{CH}_3)_2$ ⁶, mit Methylmerkaptan das CF_3SSCH_3 ²⁹ und mit Thiophenol das $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSCF}_3$ ²⁹ erhalten. Das $\text{CF}_3\text{SAs}(\text{CH}_3)_2$ ³⁰ wurde durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ ³¹ mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ ³² dargestellt.

3. *Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit CF_3SX*

Die Reaktionen des Mangancarbonyls mit den Verbindungen vom Typ CF_3SX wurden in geschlossenen, dickwandigen Glasampullen zwischen 80 und 125° und mit Reaktionszeiten zwischen 6 und 32 Stdn. ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die Komponenten wurden im Molverhältnis 1/1 eingesetzt. Dazu wurde das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in die mit trockenem Stickstoff gefüllte Ampulle eingewogen, der Stickstoff an einer Vakuumapparatur nach Stock abgepumpt, unter Kühlung auf -196° (fl. N_2) die CF_3SX -Komponente einkondensiert und die Ampulle abgeschmolzen. Die Ampullen wurden in einem Stahlmantel im Bombenofen auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Reaktionsverlauf lässt sich qualitativ an der Farbänderung der Reaktionsgemische und durch Feststellung des Anteils der flüssigen Phase beobachten.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsrohr nach Kühlung auf -196° gegen ein bekanntes, evakuiertes Volumen der Vakuumapparatur geöffnet und dann bei -78° gehalten, um möglichst CO als einige Komponente in der Gasphase zu haben. Nach $n = PV/RT$ wurde die bei der Umsetzung entstandene CO-Menge bestimmt.

Nach Abpumpen des CO unter erneuter Kühlung auf -196° wurden die bei Zimmertemperatur flüchtigen Anteile abkondensiert und das trockene Rohprodukt zur Sublimation eingesetzt. In Tabelle 2 finden sich Angaben über eingesetzte Mengen, Reaktionsbedingungen und Reaktionsprodukte der einzelnen Umsetzungen.

4. *Umsetzungen von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ mit CF_3SCI*

$\text{NaMn}(\text{CO})_5$ wurde durch Umsetzung von Natriumamalgam mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Tetrahydrofuran erhalten³³.

Die THF-Lösung wurde in das Reaktionsgefäß überführt, das THF abkondensiert und als Lösungsmittel Di-n-butyläther einkondensiert. Als Reaktionsgefäß wurde eine schon früher beschriebene Ampulle² mit Seitenarm verwendet. Nach Einkondensieren äquivalenter Mengen CF_3SCI wurde die Ampulle bei Kühlung des unteren Endes auf -196° abgeschmolzen und aufgetaut. Weit unter Zimmertemperatur wurde das Einsetzen einer Reaktion beobachtet; zur Vervollständigung wurde einige Stunden auf 30° erwärmt, das Lösungsmittel durch Petroläther ausgetauscht, und die löslichen Anteile in den Seitenarm filtriert. Das zusammen mit dem Lösungs-

mittel abkondensierte $(CF_3S)_2$ wurde von diesem durch fraktionierte Kondensation aus einem -78° -Bad abgetrennt und durch das IR-, das ^{19}F -KMR-Spektrum und eine Molekulargewichtsbestimmung identifiziert.

Die entstandene CO-Menge wurde durch Messung des sich einstellenden Drucks in einem bekannten Volumen der Vakuumapparatur bestimmt. Wie bei allen CO-Bestimmungen wurde bei der Druckmessung das untere Ampullenende auf -78° gekühlt. Die ermittelte CO-Menge stand mit dem aufgrund des Reaktionsverlaufs zu erwartenden Wert in Einklang.

DANK

Wir danken Herrn Professor Dr. G. Fritz für die Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Professor Dr. A. Haas (Bochum) für eine Probe $(CF_3S)_2$, der Firma Bayer, Leverkusen für wertvolle Chemikalien, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung des Programms. Der Stiftung Volkswagenwerk gebührt unser Dank für ein Doktoranden-Stipendium.

LITERATUR

- 1 J. GROBE UND F. KOBER, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1346.
- 2 J. GROBE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331 (1964) 63.
- 3 J. GROBE, J. E. HELGERUD UND H. STIERAND, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 123.
- 4 N. WELCMAN UND I. ROT, *J. Chem. Soc.*, (1965) 7515.
- 5 R. B. KING UND N. WELCMAN, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2540.
- 6 H. J. EMELÉUS UND S. N. NABI, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1103.
- 7 H. J. EMELÉUS UND H. PUGH, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1108.
- 8 A. J. DOWNS, Ph. D. Thesis, University of Cambridge (England), 1961.
- 9 J. GROBE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 361 (1968) 32.
- 10 R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1584.
- 11 J. GROBE UND N. SHEPPARD, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 901.
- 12 J. GROBE UND R. BACHER, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 13 J. J. LAGOWSKI, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13 (1959) 233.
- 14 L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 3rd ed., 1960, S. 88–91.
- 15 R. N. HASZELDINE UND J. M. KIDD, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3219.
- 16 R. E. BANKS UND R. N. HASZELDINE, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 3 (1961) 413 ff.
- 17 E. LINDNER UND G. VITZTHUM, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 532.
- 18 F. KOBER, Diplomarbeit Universität (TH) Karlsruhe, 1968.
- 19 E. W. ABEL UND B. C. CROSSE, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1141.
- 20 M. AHMAD, G. R. KNOX, F. J. PRESTON UND R. J. REED, *Chem. Commun.*, (1967) 138.
- 21 A. G. OSBORNE UND F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1143.
- 22 F. SEEL UND W. GOMBLER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 532.
- 23 A. J. DOWNS, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4316.
- 24 J. GROBE UND F. KOBER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 25 E. W. ABEL UND B. C. CROSSE, *Organometal. Chem. Rev. A*, 2 (1967) 443.
- 26 E. W. ABEL, B. C. CROSSE UND D. B. BRADY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4397.
- 27 E. W. ABEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 2339.
- 28 P. M. TREICHEL, J. H. MORRIS UND F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc.*, (1963) 720.
- 29 C. W. TULLOCK UND D. D. COFFMAN, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 2016.
- 30 W. R. CULLEN UND R. S. DHALIVAL, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 379.
- 31 W. R. CULLEN, R. S. DHALIVAL UND W. B. FOX, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1332.
- 32 A. TZSCHACH UND W. LANGE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 326 (1964) 280.
- 33 E. H. MAN, D. D. COFFMAN UND E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3 575.
- 34 J. J. EISCH UND R. B. KING (Eds.), *Organometallic Synthesis*, Academic Press, New York, 1965, Vol. 1, S. 148f.