

ZUR KENNTNIS VON DITHIOCARBOXYLAT-KOMPLEXEN DES MANGANS UND RHENIUMS

EKKEHARD LINDNER UND RUDOLF GRIMMER

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

(Eingegangen den 13. Juli 1970)

SUMMARY

The insertion of CS_2 in transition metal-carbon σ -bonds can be carried out generally for organometallic carbonyls of Group VII metals, as is demonstrated by numerous examples. The structure and bonding of these new dithiocarboxylate complexes of manganese and rhenium, prepared in this way, are discussed on the basis of their mass, 1H NMR and IR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Einschubung von CS_2 in Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen lässt sich, wie an Hand von zahlreichen Beispielen gezeigt wird, bei Organometall-carbonylen der VII. Nebengruppe allgemein durchführen. Die Struktur und Bindungsverhältnisse der auf diesem Wege neu dargestellten Dithiocarboxylat-Komplexe des Mangans und Rheniums werden mit Hilfe ihrer Massen-, 1H -NMR- und IR-Spektren diskutiert.

EINLEITUNG

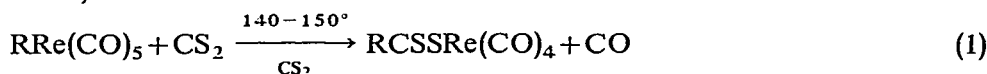
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Pseudoallyl-Systeme gelang uns vor einiger Zeit die Synthese mehrerer Dithiocarboxylat-Komplexe durch Spaltung der entsprechenden Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung in Organorheniumpentacarbonylen mit CS_2 ¹. Inzwischen konnten wir zeigen, dass diese CS_2 -Insertion-Reaktion bei Übergangsmetallen der VII. Nebengruppe allgemein anwendbar ist². Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und -produkte vom Übergangsmetall und Organorest.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

I. Einschubung von CS_2 in die Rhenium-Kohlenstoff- σ -Bindung

Bei der Einwirkung von CS_2 auf $p-CH_3C_6H_4Re(CO)_5$ und $p-ClC_6H_4Re(CO)_5$ im Einschlussrohr bilden sich zwischen 140–150° die roten, sublimierbaren, thermisch und gegenüber Sauerstoff recht beständigen, monomeren Komplexe Tetracarbonyl-(*p*-methyldithiobenzoat)rhenium, $p-CH_3C_6H_4CSSRe(CO)_4$ (Schmp. 159° u. Zers.),

und Tetracarbonyl(*p*-chloridithiobenzoat)rhenium, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CSSRe}(\text{CO})_4$ (Schmp. 150° u. Zers.):



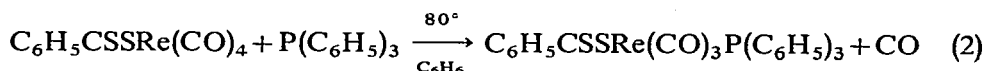
Beide Verbindungen erhält man in ähnlich guten Ausbeuten wie das vor kurzem auf dem gleichen Wege isolierte $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSRe}(\text{CO})_4$.

In Analogie zu den SO_2 -Einschiebungsreaktionen³⁻⁵ dürfte die CS_2 -Insertion über einen nucleophilen Angriff des Schwefels am Rhenium und eine Umlagerung des negativ polarisierten Organorestes an den Kohlenstoff der CS_2 -Gruppierung erfolgen. In welcher Phase des Reaktionsablaufes die CO-Eliminierung eintritt, lässt sich auf Grund der bisher vorliegenden experimentellen Tatsachen noch nicht mit Sicherheit feststellen.

Die Umsetzung von $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ mit CS_2 führt zwar ebenfalls bei 130° zu einer Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung, jedoch lagert sich der CF_3 -Rest nicht an den Kohlenstoff der CS_2 -Gruppe an. Vielmehr erhält man eine sehr schwer lösliche, orangefarbene, stabile Verbindung, von der zur Zeit eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt wird. Eine Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung von perfluorierten Organometallcarbonylen ist bisher nur noch auf photochemischem Wege beim $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit CO gelungen⁶, wobei hier allerdings das erwartete $\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$ gebildet wird. Das orangefarbene Reaktionsprodukt aus $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ und CS_2 entsteht im übrigen in geringen Mengen auch bei der Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und Organorheniumpentacarbonylen mit dem gleichen Solvens.

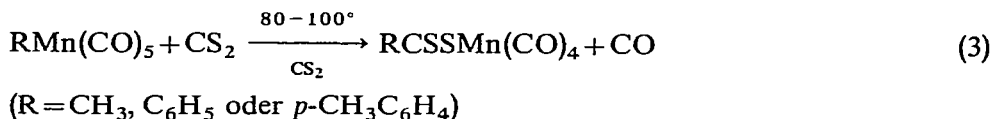
Grundsätzlich unterliegt auch Pentacarbonyl(benzyl)rhenium einer CS_2 -Einschiebungsreaktion. Auf $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischem Wege lässt sich ein orangefarbenes Isomerengemisch aus Tetracarbonyl(phenyldithioacetat)- und -(methylidithiobenzoat)rhenium nachweisen. Entsprechend unseren Beobachtungen erfolgt die Umlagerung des Benzylrestes nach der Einschiebung des CS_2 d.h. vom $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CSSRe}(\text{CO})_4$ zum thermodynamisch stabileren $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CSSRe}(\text{CO})_4$.

Von besonderem Interesse erwies sich auch das reaktive Verhalten von Dithiocarboxylat-Komplexen des Rheniums. So lässt sich z.B. im $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSRe}(\text{CO})_4$ in siedendem Benzol glatt 1 Mol CO durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ substituieren, wobei das hellrote, in polaren Solvenzien lösliche, monomere Triphenylphosphinetricarbonyl(dithiobenzoat)rhenium entsteht:



II. Einschiebung von CS_2 in die Mangan-Kohlenstoff- σ -Bindung

Weitere Versuche haben gezeigt, dass sich die CS_2 -Einschiebungsreaktionen in der VII. Nebengruppe allgemein anwenden lassen. So nehmen z.B. in analoger Weise $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ oder $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_5$ unter CO-Eliminierung zwischen $80\text{--}100^\circ$ CS_2 auf:



Während das gelbe, ziemlich labile Tetracarbonyl(dithioacetat)mangan, CH₃CSSMn(CO)₄, nur in äusserst geringen Mengen anfällt und somit nur IR-spektroskopisch einwandfrei identifiziert werden konnte, entstanden die roten, monomeren, sublimierbaren Komplexe, Tetracarbonyl(dithiobenzoat)mangan, C₆H₅CSSMn(CO)₄ (Zers.-P. 110°), und Tetracarbonyl(*p*-methyldithiobenzoat)-mangan, *p*-CH₃C₆H₄CSSMn(CO)₄ (Zers.-P. 120°) welche grundsätzlich instabiler sind als die entsprechenden Rheniumanaloge, in bis zu 20% Ausbeuten. Insgesamt lässt sich somit auch beim Mangan die schon beim Rhenium beobachtete Tendenz verfolgen, dass die Ausbeuten bei einem aromatischen Organorest wesentlich höher liegen als bei einem aliphatischen. Dies beruht vermutlich darauf, dass die aromatischen Dithiocarboxylat-Komplexe thermisch stabiler sind als die aliphatischen Vertreter.

CF₃Mn(CO)₅ nimmt unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen kein CS₂ auf und geht entweder als solches oder zersetzt aus der Reaktion hervor.

III. Massen- und ¹H-NMR-Spektren

Über die Massenspektren von C₆H₅CSSRe(CO)₄⁷ und CH₃CSSRe(CO)₄¹ ist bereits in früheren Arbeiten berichtet worden. Zu den charakteristischen Fragmenten gehörten die um jeweils eine CO-Gruppe ärmeren Bruchstücke. Diese Beobachtung wurde im Prinzip auch bei der Fragmentierung des C₆H₅CSSMn(CO)₄ gemacht. Allerdings fehlt im Massenspektrum von letzterem das Bruchstück (M-CO)⁺ (vgl. auch Tabelle 1). Von besonderem Interesse sind die sehr intensiven Peaks der Massen 121 und 105, die wir den recht stabilen Thiobenzoylium- und Benzoylium-Kationen, C₆H₅CS⁺ und C₆H₅CO⁺, zuschreiben.

Einen Beweis dafür, dass der in den Verbindungen *p*-CH₃C₆H₄CSSRe(CO)₄ und *p*-ClC₆H₄CSSRe(CO)₄ sich befindende CH₃- und Cl-Rest seine *p*-Stellung nach der CS₂-Einschiebung beibehalten hat, liefern unter anderem die ¹H-NMR-Spektren. Zwischen 1.8 und 3.0 ppm tritt jeweils das für einen *p*-disubstituierten Benzolring charakteristische "Quartett" auf (vgl. Fig. 1). Das ¹H-NMR-Signal der Methylgruppe des *p*-CH₃C₆H₄CSSRe(CO)₄ erscheint bei 7.68 ppm. Insgesamt lässt sich feststellen,

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE PEAKS IM MASSENSPEKTRUM VON C₆H₅CSSMn(CO)₄

Masse	Zuordnung	Masse	Zuordnung
320	M ⁺	132	MnC ₆ H ₅ ⁺
264	(M-2 CO) ⁺	121	C ₆ H ₅ CS ⁺
236	(M-3 CO) ⁺	105	C ₆ H ₅ CO ⁺
214	?	77	C ₆ H ₅ ⁺
208	(M-4 CO) ⁺	76	CS ₂ ⁺
182	?	32	S ⁺
151	?	28	CO ⁺
150	?		

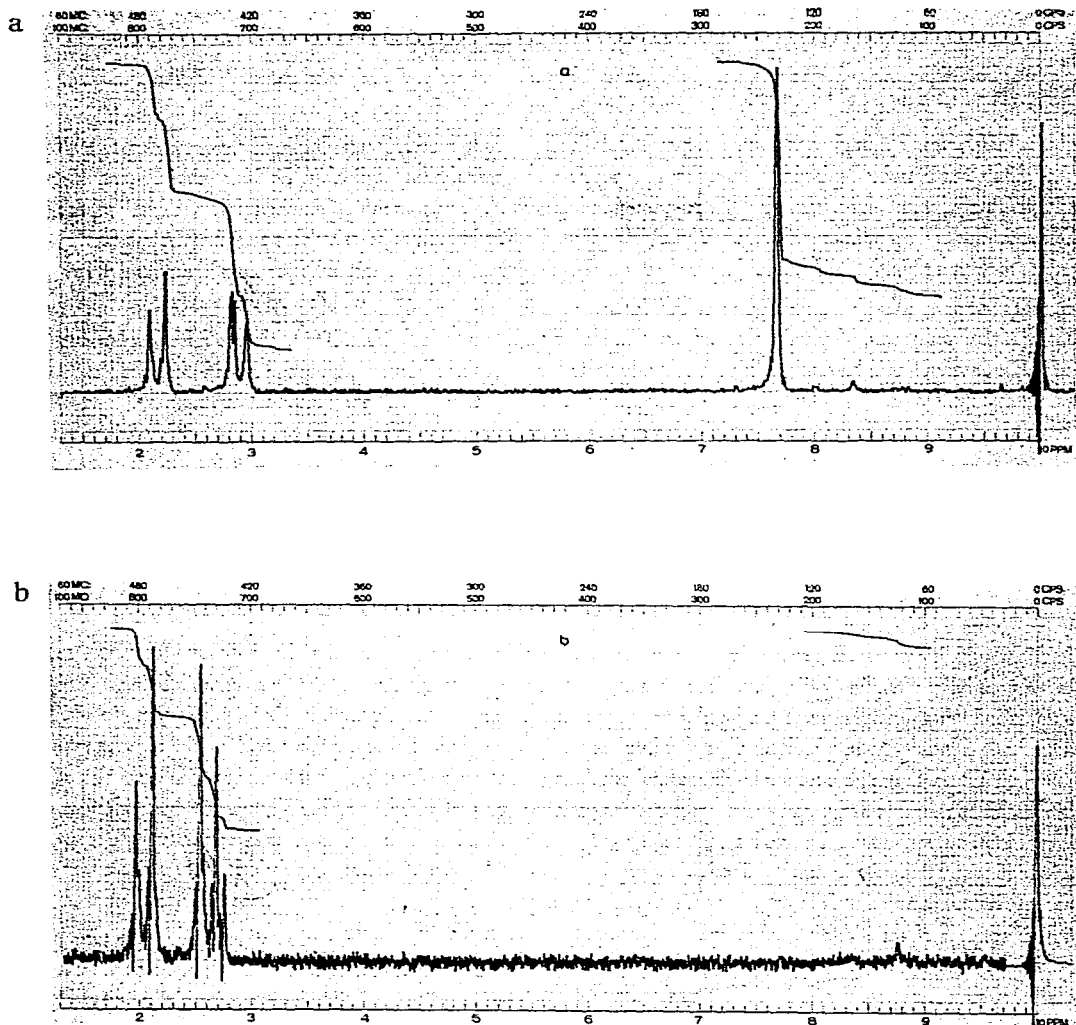


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (a) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CSSRe}(\text{CO})_4$ und (b) $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CSSRe}(\text{CO})_4$ (Lsg. in CDCl_3 , Standard TMS).

dass alle Peaks der p -substituierten Dithiocarboxylat-Komplexe gegenüber denjenigen der Ausgangsverbindungen, nämlich $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_5$ und $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_5$, nach niedrigeren Feldern verschoben sind.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der aus der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ mit CS_2 resultierenden Substanz zeichnet sich durch drei intensive Signale aus, die bei 7.41, 6.27 bzw. 2.88 ppm liegen. Dies deutet darauf hin, dass bei dieser Einschleibungsreaktion eine teilweise Isomerisierung eintritt, so dass neben Tetracarbonyl(phenyl-dithioacetat)rhenium (6.27 ppm) auch Tetracarbonyl(methyldithiobenzoat)rhenium (7.41 ppm) entsteht. Durch den Austausch eines Wasserstoffatoms im $\text{CH}_3\text{CSSRe-}$

(CO)₄ (7.54 ppm) gegen einen Phenylrest sinkt der τ -Wert um 1.27 ppm ab. Dies steht in Übereinstimmung mit ähnlichen Beobachtungen z.B. bei SO₂-Einschiebungsreaktionen⁸. Nachdem es sich bei dem durch Umlagerung entstandenen Komplex CH₃C₆H₄CSSRe(CO)₄ mit Sicherheit nicht um die *p*-Verbindung handeln kann, befindet sich die Methylgruppe entweder in *o*- oder *m*-Stellung. Auch dünnschichtchromatographisch konnte das Vorliegen von zwei Isomeren nachgewiesen werden. Eine präparative Trennung der beiden Komplexe auf chromatographischem Wege ist auf Grund der geringen Gesamtausbeute und der sehr ähnlichen *R_f*-Werte bisher nicht gelungen.

IV. IR-Spektren, Kraftkonstanten und Bindungsverhältnisse

Die IR-Spektren der in dieser Arbeit beschriebenen Dithiocarboxylat-Komplexe des Rheniums und Mangans sind insbesondere im Bereich endständiger CO-Gruppen sehr ähnlich und zeichnen sich durch vier charakteristische CO-Absorptionen aus (vgl. Fig. 2 und Tabelle 2). Daraus kann geschlossen werden, dass die vier

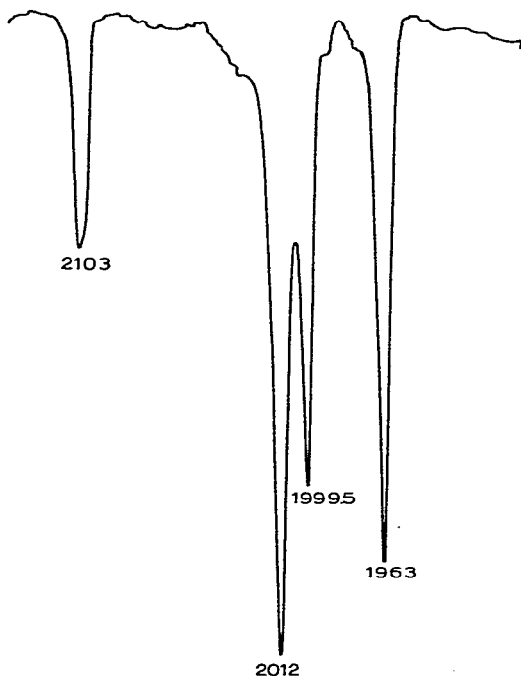


Fig. 2. IR-Spektrum von C₆H₅CSSRe(CO)₄ im 5 μ -Bereich (Lsg. in n-Hexan).

CO-Gruppen das Zentralatom in *cis*-Stellung umgeben (Punktgruppe C_{2v}). Eine kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung⁹ am C₆H₅CSSRe(CO)₄ bestätigt die C_{2v}-Symmetrie. Damit transformieren sich die vier C–O-Valenzschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = 2 A_1 + B_1 + B_2$, wobei die axialen CO-Gruppen in der *x*-Achse liegen, und die zweizählige Achse mit der *z*-Richtung identisch ist.

TABELLE 2

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (IN cm^{-1}) VON DITHIOCARBOXYLAT-KOMPLEXEN DES MANGANS UND RHENIUMS

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	Struktur	Phase
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSRe}(\text{CO})_4^{\dagger}$	2103 m (A_1)			C_{2v}	Lsg./n- C_6H_{14}
	2012 sst (B_1)				
	1999.5 st (A_1)				
	1963 st-sst (B_2)	1267 m (B_2)	613 m (A_1)		Fest/KBr
<i>cis</i> - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSS-}$ $\text{Re}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2032 sst (A')		631 m (A')	C_s	Lsg./ CCl_4
	1948 sst (A')				
	1920 st-sst (A'')				
	2024 sst (A')	1265 m (A'')	623 m (A')		Fest/KBr
	1933 st (A')				
	1912 st (A'')				
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CSSRe}(\text{CO})_4$	2107 m (A_1)			C_{2v}	Lsg./n- C_6H_{14}
	2011 sst (B_1)				
	1998 st (A_1)				
	1962 st-sst (B_2)	1264 m (B_2)	612 m (A_1)		Fest/KBr
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CSSRe}(\text{CO})_4$	2110 m (A_1)		614 m (A_1)	C_{2v}	Lsg./n- C_6H_{14}
	2013 sst (B_1)				
	2000 st (A_1)				
	1965 st-sst (B_2)	1258 m (B_2)	613 m (A_1)		Fest/KBr
$\text{CH}_3\text{CSSRe}(\text{CO})_4^{\dagger}$	2110 m (A_1)			C_{2v}	Lsg./n- C_6H_{14}
	2012 sst (B_1)				
	2000 st (A_1)				
	1963 st-sst (B_2)	1146 m (B_2)	616 m (A_1)		Fest/KBr
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSMn}(\text{CO})_4$	2093 m (A_1)			C_{2v}	Lsg./n- C_6H_{14}
	2017 sst (B_1)				
	2007 st (A_1)				
	1970 st-sst (B_2)	1267 m (B_2)	618 m (A_1)		Fest/KBr
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CSSMn}(\text{CO})_4$	2092 m (A_1)		619 m (A_1)	C_{2v}	Lsg./n- C_6H_{14}
	2016 sst (B_1)				
	2006 st (A_1)				
	1969 st-sst (B_2)	1265 m (B_2)	613 m (A_1)		Fest/KBr
$\text{CH}_3\text{CSSMn}(\text{CO})_4$	2096 m (A_1)			C_{2v}	Lsg./n- C_6H_{14}
	2017 sst (B_1)				
	2005.5 st (A_1)				
	1971 st-sst (B_2)				

Nachdem die *cis*-ständige A_1 -Schwingung langwelliger absorbiert als die asymmetrische B_1 -Schwingung der axialen CO-Gruppen, handelt es sich bei den Dithiocarboxylat-Liganden um schlechtere π -Akzeptoren als das Kohlenoxid. Berechnungen der C-O-Kraftkonstanten nach der Cotton-Kraihanzel-Methode¹⁰ weisen

auf eine im Vergleich zu den *cis*-ständigen CO-Gruppen festere C–O-Bindung der *trans*-ständigen CO-Moleküle hin. Dies geht ausserdem aus der Siebertschen Näherungsbeziehung¹¹ zur Abschätzung von Bindungsgraden hervor, wobei die Werte im Durchschnitt für $N_{CO}^{trans} = 2.5$ und $N_{CO}^{cis} = 2.4$ ergeben (vgl. Tabelle 3). Daraus folgt eine

TABELLE 3

VERGLEICHENDE ÜBERSICHT DER C–O-KRAFTKONSTANTEN (mdyn/Å) UND DER ABGESCHÄTZTEN BINDUNGS-GRAD DER C–O-BINDUNGEN VON DITHIOCARBOXYLAT-KOMPLEXEN DES RHENIUMS UND MANGANS

Verbindung	f_{CO}^{trans}	f_{CO}^{cis}	f_{CO-CO}	N_{CO}^{trans}	N_{CO}^{cis}
$C_6H_5CSSRe(CO)_4$	16.73	15.75	0.19	2.5 ₀	2.3 ₈
$CH_3CSSRe(CO)_4$	16.73	15.76	0.20	2.5 ₀	2.3 ₈
$C_6H_5CSSMn(CO)_4$	16.79	15.85	0.18	2.5 ₁	2.3 ₉
$CH_3CSSMn(CO)_4$	16.77	15.86	0.17	2.5 ₁	2.3 ₉

geringfügige Lockerung der *trans*-ständigen M–C-Bindungen im Vergleich zu den *cis*-ständigen.

Die Berechnungen stehen in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, wonach die Substitution einer axialen CO-Gruppe durch $P(C_6H_5)_3$ erfolgt, was auch nach dem *trans*-Effekt zu erwarten ist.

Im Spektrum des $C_6H_5CSSRe(CO)_3P(C_6H_5)_3$ erscheinen drei intensive C–O-Absorptionen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 2A' + A''$. Auf Grund ihrer Lage, Intensität und Frequenzdifferenz ist eine *cis*-Stellung am Rhenium gesichert. Infolge des Eintritts von $P(C_6H_5)_3$ sind die $\nu(C-O)$ -Banden erwartungsgemäss gegenüber der Stammverbindung langwellig verschoben. Die Zuordnung der asymmetrischen und symmetrischen CS_2 -Valenzschwingungen ($B_2 + A_1$) erfolgte entsprechend früheren Gesichtspunkten auf Grund von Ramanmessungen¹. Berechnet man für $C_6H_5CSSRe(CO)_4$ die Valenzkraftkonstante der CS_2 -Bindung unter Berücksichtigung des aus der Röntgenstrukturuntersuchung ermittelten S–C–S-Winkels von 114° , so ergibt sich nach dem vereinfachten, gewinkelten, symmetrischen Dreimassenmodell ein Wert von 6.37 mdyn/Å. Der nach Siebert¹¹ abgeschätzte Bindungsgrad beträgt $N = 1.7$. Nachdem die Masse des Rheniums wesentlich grösser ist als diejenige von Kohlenstoff und Schwefel, dürfte eine Kopplung der CS_2 - mit den ReS_2 -Schwingungen nur von untergeordneter Bedeutung sein.

EXPERIMENTELLES

Die Umsetzungen von Organometallcarbonylen mit CS_2 müssen in dickwandigen Einschlussrohren von ca. 120 ml Inhalt (3.5 cm Durchmesser) unter sorgfältigstem Sauerstoffausschluss durchgeführt werden, da über den Siedepunkt erwärmtes CS_2 mit Sauerstoff explodiert. Als Reaktionspartner und Lösungsmittel wird Schwefelkohlenstoff (Merck, für Chromatographie) verwendet.

1. Tetracarbonyl(*p*-methyldithiobenzoat)rhenium

1.0 g (2.40 mMol) $p-CH_3C_6H_4Re(CO)_5$ wird mit 30 ml CS_2 in einem Einschlussrohr 3 Tage auf 140° erhitzt. Danach zieht man das CS_2 i. Vak. ab und unter-

wirft den gelbgrünen Rückstand der Sublimation i. Hochvak. Bei 110° scheiden sich am Kühlfinger rote Kristalle ab, die bei 159° unter Braunfärbung schmelzen. Ausbeute 58%. (Gef.: C, 31.05; H, 2.19; Re, 41.04; S, 14.03; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl₃, 495. C₁₂H₇O₄ReS₂ ber.: C, 30.96; H, 1.52; Re, 40.00; S, 13.78%; Mol.-Gew., 466.)

2. Tetracarbonyl(*p*-chlordithiobenzoat)rhenium

Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 1. Einwaage: 1.8 g (4.11 mMol) *p*-ClC₆H₄Re(CO)₅, 40 ml CS₂. Eigenschaften: rote Nadeln, die bei 150° u. Zers. schmelzen. Ausbeute 60%. (Gef.: C, 27.59; H, 0.98; Cl, 7.47; Re, 39.21; S, 12.95; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl₃, 467. C₁₁H₄ClO₄ReS₂ ber.: C, 27.19; H, 0.83; Cl, 7.30; Re, 38.32; S, 13.20%; Mol.-Gew., 486.)

3. Umsetzung von C₆H₅CH₂Re(CO)₅ mit CS₂

Die Darstellung erfolgt ebenfalls nach Vorschrift 1. Einwaage: 2.0 g (4.80 mMol) C₆H₅CH₂Re(CO)₅, 40 ml CS₂. Eigenschaften: hellrote Kristalle, die im Bereich von 42–58° schmelzen. IR-Banden (Lsg./n-Hexan): 2110 m, 2011 sst, 2000 st, 1964 st–sst. Ausbeute ca. 5%. (Gef.: C, 32.64; H, 1.90; S, 14.04. C₁₂H₇O₄ReS₂ ber.: C, 30.96; H, 1.52; S, 13.78%.)

4. Umsetzung von CF₃Re(CO)₅ mit CS₂

0.5 g (1.26 mMol) CF₃Re(CO)₅ werden zusammen mit 20 ml CS₂ im Einschlussrohr 3 Tage bei 130° umgesetzt. Man filtriert die grüne Reaktionslösung ab und wäscht die orangen Kristalle (Zers.-P. 190°) mit Äther aus. Ausbeute 340 g. (Gef.: C, 15.30; H, 0.00; F, 0.00; Re, 52.19; S, 14.30%.)

5. *cis*-Triphenylphosphinetricarbonyl(dithiobenzoat)rhenium

0.3 g (0.67 mMol) C₆H₅CSSRe(CO)₄ und 0.175 g (0.67 mMol) P(C₆H₅)₃ werden unter einer N₂-Atmosphäre in siedendem Benzol 2 Tage zur Reaktion gebracht. Dann zieht man das Benzol i. Vak. ab, gibt zu dem hellroten, festen Rückstand 60 ml Petroläther und rührt 2 Stunden. Anschliessend wird abfiltriert (G₃) und der orangefarbene Niederschlag (Zers.-P. 190°) mit 20 ml Petroläther ausgewaschen. Ausbeute 80%. (Gef.: C, 50.02; H, 2.95; P, 4.68; Re, 27.42; S, 9.31; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl₃, 672. C₂₈H₂₀O₃PReS₂ ber.: C, 49.04; H, 2.94; P, 4.52; Re, 27.15; S, 9.35%; Mol.-Gew., 686.)

6. Tetracarbonyl(dithiobenzoat)mangan

1.0 g (3.68 mMol) C₆H₅Mn(CO)₅ wird mit 20 ml CS₂ in einem Einschlussrohr 3 Tage bei 95° umgesetzt. Nach dem Abziehen des CS₂ lässt sich aus dem rotbraunen Rückstand C₆H₅CSSMn(CO)₄ durch Sublimation bei 70–80° i. Hochvak. in Form roter, luftempfindlicher Nadeln (Zers.-P. 110°) isolieren. Ausbeute 17%. (Gef.: C, 41.95; H, 1.78; Mn, 17.77; S, 19.38. C₁₁H₅MnO₄S₂ ber.: C, 41.26; H, 1.57; Mn, 17.16; S, 20.03%.)

7. Tetracarbonyl(*p*-methyldithiobenzoat)mangan

Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift 6. Einwaage: 4.0 g (13.98 mMol) *p*-CH₃C₆H₄Mn(CO)₅, 50 ml CS₂. Eigenschaften: rote, luftempfindliche Kristalle,

die bei 120° sich zu zersetzen beginnen. Ausbeute 17%. (Gef.: C, 42.73; H, 2.31; Mn, 17.57; S, 18.77; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl₃, 333. C₁₂H₇MnO₄S₂ ber.: C, 43.12; H, 2.11; Mn, 16.44; S, 19.19%; Mol.-Gew., 334.)

8. Tetracarbonyl(dithioacetato)mangan

1.0 g (4.76 mMol) CH₃Mn(CO)₅ wird mit 30 ml CS₂ im Einschlussrohr 5 Tage auf 80° erhitzt. Nach dem Abziehen des CS₂ wird der schwarze Rückstand i. Hochvak. bei 60° der Sublimation unterworfen. Dabei scheiden sich geringe Mengen an CH₃-C₅SSMn(CO)₄ in Form gelber Kristallbüschel ab. Die Verbindung ist äusserst instabil und zersetzt sich zu einem braunen Öl. Ausbeute ca. 1%. Die Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum.

9. Massen-, ¹H-NMR- und IR-Spektren

Zur Aufnahme des Massenspektrums diente ein Massenspektrometer, Modell CH 4, der Firma Varian MAT. Für die ¹H-NMR-Spektren wurde ein JNM-C-60 H Spektrometer der Firma JEOL verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter 700 cm⁻¹) diente eine CsJ-Austauschoptik.

DANK

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir verbindlichst für das Interesse an unseren Arbeiten. Herrn Dr. A. Haag, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, sind wir für die Aufnahme des Massenspektrums sehr zu Dank verpflichtet. Für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Geibel vom Institut für Organische Chemie derselben Universität. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E. LINDNER, R. GRIMMER UND H. WEBER, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 209.
- 2 E. LINDNER, R. GRIMMER UND H. WEBER, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 639.
- 3 F. A. HARTMAN UND A. WOJCICKI, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 289.
- 4 W. KITCHING, B. HEGARTY, S. WINSTEIN UND W. G. YOUNG, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 253.
- 5 C. W. FONG UND W. KITCHING, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 365.
- 6 J. F. OGILVIE, *Chem. Commun.*, (1970) 323.
- 7 E. LINDNER UND H. WEBER, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 453.
- 8 F. A. HARTMAN UND A. WOJCICKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 844.
- 9 G. THIELE UND G. LIEHR, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 10 F. A. COTTON UND C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 11 H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1953) 170.