

## EINE NEUE PRÄPARATIVE METHODE ZUR DARSTELLUNG VON DITHIOCARBOXYLAT-KOMPLEXEN DES RHENIUMS

EKKEHARD LINDNER, RUDOLF GRIMMER UND HELMUT WEBER

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

(Eingegangen den 22. Januar 1970)

### SUMMARY

$C_6H_5CSSRe(CO)_4$  and the hitherto unknown  $CH_3CSSRe(CO)_4$  are obtained by a new simple preparative method and good yields by insertion of  $CS_2$  into the rhenium-carbon  $\sigma$ -bond of  $C_6H_5Re(CO)_5$  and  $CH_3Re(CO)_5$ . The structure and bonding of the compounds are discussed on the basis of their mass,  $^1H$  NMR, IR and Raman spectra.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Einschlebung von  $CS_2$  in die Rhenium-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung von  $C_6H_5Re(CO)_5$  und  $CH_3Re(CO)_5$  lassen sich auf einem neuen, präparativ einfachen Wege  $C_6H_5CSSRe(CO)_4$  und das bisher noch unbekannt  $CH_3CSSRe(CO)_4$  in guten Ausbeuten darstellen. Die Struktur und Bindungsverhältnisse der Komplexe werden mit Hilfe ihrer Massen-,  $^1H$ -NMR-, IR- und Raman-Spektren diskutiert.

---

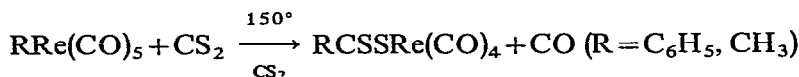
### EINLEITUNG

Über Dithiocarboxylat-Komplexe von Metallen niedriger Oxydationsstufe wurde in letzter Zeit in mehreren Arbeiten berichtet. So gelang Cohen und Basolo<sup>1</sup> sowie Hieber und Gscheidmeier<sup>2</sup> die Darstellung des Tetracarbonyl(dithiobenzoat)mangans. Einige Jahre später erhielten Lindner und Mitarbeiter die beständigen und zum Teil sublimierbaren Tetracarbonyl(dithiobenzoat)<sup>3</sup>- und -(trifluordithioacetat)<sup>4</sup>-Komplexe des Mangans und Rheniums. Das in unserem Arbeitskreis erstmals isolierte Tetracarbonyl(dithiobenzoat)rhenium wurde in einer Arbeit von Hieber und Rohm<sup>5</sup> bestätigt. Die Synthese der genannten Dithiocarboxylat-Derivate erfolgte in der Regel durch Umsetzung der entsprechenden freien Dithiocarbonsäure mit Pentacarbonyl(halogen)mangan bzw. -rhenium oder durch Einwirkung von Thio-benzoylchlorid auf die Pentacarbonylmetallate(-I) des Mangans und Rheniums.

### I. EINSCHIEBUNG VON $CS_2$ IN DIE RHENIUM-KOHLENSTOFF- $\sigma$ -BINDUNG

Löst man Pentacarbonyl(phenyl)- oder -(methyl)rhenium in Schwefelkohlenstoff und erhitzt das Reaktionsgemisch auf  $150^\circ$  im Einschlußrohr, so werden in

guten Ausbeuten und hoher Reinheit das rote Tetracarbonyl(dithiobenzoat)rhenium,  $C_6H_5CSSRe(CO)_4$ , (Schmp.  $154^\circ$ ) und das bisher noch unbekannte, gelbe, ebenfalls sublimierbare Tetracarbonyl(dithioacetat)rhenium,  $CH_3CSSRe(CO)_4$ , (Schmp.  $74^\circ$ ) erhalten:



Mit der Darstellung dieser monomeren, thermisch und gegen Sauerstoff bemerkenswert stabilen, in allen organischen Solvenzien löslichen Dithiocarboxylatrhenium-Verbindungen gelang erstmals die Einschiebung von  $CS_2$  in eine Übergangsmetall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung. An dieser Stelle sei erwähnt, dass auch Pentacarbonyl(benzyl)rhenium in analoger Weise  $CS_2$  aufnimmt. Diesbezügliche Untersuchungen sind indessen noch nicht abgeschlossen; insbesondere muss auf  $^1H$ -NMR-spektroskopischem Wege geklärt werden, inwieweit eine Umorientierung der Benzylgruppe in Frage kommt. Die Umsetzungen von  $C_6H_5Re(CO)_5$ ,  $CH_3Re(CO)_5$  und  $C_6H_5-CH_2Re(CO)_5$  mit  $CS_2$  haben ergeben, dass die Tendenz,  $CS_2$  aufzunehmen, in der Reihe  $R = C_6H_5 \gg CH_3 > CH_2C_6H_5$  abnimmt. Diese Beobachtung stimmt mit derjenigen von Calderazzo und Cotton<sup>6</sup> bei CO-Einschiebungsreaktionen in Pentacarbonyl(organo)mangan-Verbindungen überein.

## II. MASSEN- $\star$ UND $^1H$ -NMR-SPEKTREN $\star\star$

Der Molekülpeak von  $CH_3CSSRe(CO)_4^+$  liegt entsprechend den beiden Rheniumisotopen mit den Massen 185 und 187 bei 388 und 390. Die folgenden sehr intensiven Peaks im Massenspektrum entsprechen den jeweils um eine CO-Gruppe ärmeren Bruchstücken. Die Differenz der Massen von 276 bzw. 278 und 261 bzw. 263 weist auf die Abspaltung der Methylgruppe zu dem Fragment  $ReCS_2^+$  hin. Auffallend sind ausserdem die starken Peaks der Massen 217 bzw. 219, 185 bzw. 187 und 76, die für die Ionen  $ReS^+$ ,  $Re^+$  und  $CS_2^+$  charakteristisch sind (vgl. auch Tabelle 1).

Das Massenspektrum des  $C_6H_5CSSRe(CO)_4$  wurde bereits früher interpretiert<sup>3</sup>.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE PEAKS IM MASSENSPEKTRUM VON  $CH_3CSSRe(CO)_4$

<i>m/e</i>	Zuordnung	<i>m/e</i>	Zuordnung
388, 390	$M^+$	232	$ReCHS^+$
360, 362	$(M-CO)^+$	231	$ReCS^+$
332, 334	$(M-2 CO)^+$	217, 219	$ReS^+$
304, 306	$(M-3 CO)^+$	198, 200	$ReCH^+$
276, 278	$(M-4 CO)^+$	185, 187	$Re^+$
261, 263	$ReCS_2^+$	76	$CS_2^+$

$\star$  Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Müller, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München, sind wir für die Aufnahme des Massenspektrums sehr zu Dank verpflichtet.

$\star\star$  Für die Aufnahme der  $^1H$ -NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. K. Geibel vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des  $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$  zeigt (Lösung in  $\text{CDCl}_3$ , TMS als Standard) bekanntlich<sup>7</sup> ein Signal bei 10.23 ppm. Dessen unerwartet hohe Lage ist auf die diamagnetische Abschirmung durch das Rheniumatom zurückzuführen. Infolge der Einschiebung der  $\text{CS}_2$ -Gruppe wird dieser Effekt stark zurückgedrängt, und man erhält nun das Signal der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im erwarteten Bereich bei 7.54 ppm.

### III. IR- UND RAMAN-SPEKTREN

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSRe}(\text{CO})_4$  und  $\text{CH}_3\text{-CSSRe}(\text{CO})_4$ , sind im  $5\mu$ -Bereich durch vier intensive Absorptionen ausgezeichnet, die endständigen C–O-Valenzschwingungen entsprechen. Damit befinden sich die vier CO-Gruppen erwartungsgemäß in *cis*-Position. Eine vor kurzem durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung am  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSRe}(\text{CO})_4$ <sup>8</sup> bestätigte die pseudooktaedrische Umgebung des Rheniums. Dabei hat sich ergeben, dass der Phenylring in der C–C-Achse des  $\text{H}_5\text{H}_6\text{-CSS}$ -Liganden gegenüber der Äquatorebene nur geringfügig (ca.  $0.5^\circ$ ) verdreht ist, so dass dem Gesamtmolekül praktisch  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie zukommt. Die Zuordnung der symmetrischen und asymmetrischen  $\text{CS}_2$ -Valenzschwingungen in den beiden Komplexen erfolgte mit Hilfe der Ramanspektren (vgl. Tabelle 2).

TABELLE 2

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMAN-FREQUENZEN (in  $\text{cm}^{-1}$ ) VON  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSRe}(\text{CO})_4$  UND  $\text{CH}_3\text{-CSSRe}(\text{CO})_4$   
(dp) = depolarisiert; (p) = polarisiert.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSRe}(\text{CO})_4$	$\text{CH}_3\text{CSSRe}(\text{CO})_4$	Phase	Zuordn.
IR	IR                      Raman		
2103 m	2110 m	Lsg./n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\nu(\text{C-O})$
2012 sst	2011 sst		
1999.5 st	2000 st		
1963 st-sst	1963 st-sst		
1267 m	1146 m	Fest/KBr Lsg./ $\text{CCl}_4$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
613 m	616 m 613 m	Fest/KBr Lsg./n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\nu_s(\text{CS}_2)$
	616 sst (p)	Lsg./ $\text{CS}_2$	
	619 sst (p)	Lsg./ $\text{CCl}_4$	
	617 sst	Festkörper	
	245 sst (p)	Lsg./ $\text{CS}_2$	$\nu_s(\text{ReS}_2)$

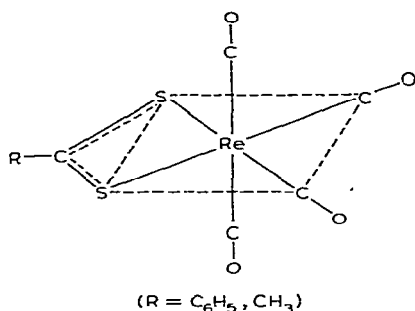
Während die Bande bei  $1146\text{ cm}^{-1}$  im Ramanspektrum des  $\text{CH}_3\text{CSSRe}(\text{CO})_4$  depolarisiert auftritt und damit eindeutig der  $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$  entspricht, ist diejenige bei  $616\text{ cm}^{-1}$  (Lsg./ $\text{CS}_2$ ) polarisiert und damit zweifelsfrei der  $\nu_s(\text{CS}_2)$  zuzuordnen, nachdem die Re–C–O-Deformationsschwingungen bei niedrigeren Frequenzen (unterhalb  $600\text{ cm}^{-1}$ ) liegen<sup>9</sup>. Die gegenüber der freien Säure  $\text{CH}_3\text{CSSH}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$   $1216\text{ cm}^{-1}$ ] langwellige Verschiebung der  $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$  ist auf eine Elektronenübertragung vom Metall auf den Liganden zurückzuführen. Das Ramanspektrum des  $\text{CH}_3\text{CSSRe}(\text{CO})_4$

zeigt weiterhin bei  $245\text{ cm}^{-1}$  noch eine starke Bande, die polarisiert ist und der symmetrischen  $\text{ReS}_2$ -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Auf Grund von Intensitäts- und Polarisationsmessungen sind die bei  $1367$  und  $1171\text{ cm}^{-1}$  (letztere ist im Ramanspektrum polarisiert) auftretenden IR-Absorptionen bzw. Ramanbanden für die asymmetrische und symmetrische  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen verantwortlich. Der  $\text{CH}_3$ -Rocking-Schwingung dürfte die aufgespaltene IR-Absorption bei  $864$  bzw.  $852\text{ cm}^{-1}$  zukommen (Aufhebung der Entartung infolge Symmetrieeinminderung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe von  $C_{3v} \rightarrow C_s$ ).

Entsprechend kommen für die asymmetrische und symmetrische  $\text{CS}_2$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSRe}(\text{CO})_4$  die beiden mittelstarken Absorptionen bei  $1267$  und  $613\text{ cm}^{-1}$  in Frage.

Die durch  $\text{CS}_2$ -Einschiebung in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  hervorgegangene Verbindung zeigt in *n*-Hexan-Lösung im  $5\mu$ -Bereich ebenfalls vier intensive C-O-Absorptionen:  $2110\text{ m}$ ,  $2011\text{ sst}$ ,  $2000\text{ st}$ ,  $1964\text{ st-sst}$ .

Die  $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Ramandaten sprechen für folgendes Strukturmodell.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die  $\text{CS}_2$ -Einschiebungsreaktionen werden in dickwandigen Einschlussrohren von ca.  $120\text{ ml}$  Inhalt ( $3.5\text{ cm}$  Durchmesser) unter Luftausschluss durchgeführt. Als Lösungsmittel und Reaktionspartner wird Chromatographieschwefelkohlenstoff (Merck) verwendet.

### I. Tetracarbonyl(dithiobenzoat)rhenium

$1.0\text{ g}$  ( $2.48\text{ mMol}$ )  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_5$  wird zusammen mit  $20\text{ ml}$   $\text{CS}_2$  in einem Einschlussrohr 3 Tage bei  $150^\circ$  zur Reaktion gebracht. Anschliessend entfernt man das  $\text{CS}_2$  und unterwirft den gelbgrünen Rückstand der Sublimation i. Hochvak. Bei  $110$ – $120^\circ$  scheiden sich am Sublimationsfinger rote Nadeln ab, die bei  $154^\circ$  unter Braunfärbung schmelzen. Ausbeute  $62\%$ . (Gef.: C,  $29.53$ ; H,  $1.25$ ; Re,  $42.50$ ; S,  $14.30$ ; Mol.-Gew. kryoskop. in  $\text{CHCl}_3$ ,  $433$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_4\text{ReS}_2$  ber.: C,  $29.26$ ; H,  $1.12$ ; Re,  $41.24$ ; S,  $14.17\%$ ; Mol.-Gew.,  $451.49$ .)

### II. Tetracarbonyl(dithioacetat)rhenium

$1.0\text{ g}$  ( $2.93\text{ mMol}$ )  $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$  werden mit  $20\text{ ml}$   $\text{CS}_2$  wie bei I. umgesetzt. Nach dem Abziehen des  $\text{CS}_2$  lässt sich aus dem schwarzvioletten Rückstand  $\text{CH}_3\text{-CSSRe}(\text{CO})_4$  durch Sublimation bei  $60$ – $70^\circ$  i. Hochvak. in Form hellgelber Kristalle

vom Schmp. 74° isolieren. Ausbeute 18%. (Gef.: C, 18.54; H, 0.80; Re, 48.70; S, 16.60. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ReS<sub>2</sub> ber.: C, 18.51; H, 0.78; Re, 47.81; S, 16.47%; Mol.-Gew., 389.42.)

### III. Massen-, <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Raman-Spektren

Zur Aufnahme des Massenspektrums diente ein Massenspektrometer, Modell CH 4, der Firma Varian MAT GmbH, Bremen. Für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurde ein JNM-C-60 H Spektrometer der Firma Japan Electron Optics Laboratory u. Co. verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter 700 cm<sup>-1</sup>) diente eine CsJ-Austauschoptik. Die Registrierung der Ramanspektren erfolgte mit einem Coderg Spektrometer, Modell PH 1 mit Spectra-Physics He-Ne-Laser.

DANK

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

### LITERATUR

- 1 I. A. COHEN UND F. BASOLO, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1641.
- 2 W. HIEBER UND M. GSCHIEDMEIER, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2312.
- 3 E. LINDNER UND H. WEBER, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 453.
- 4 E. LINDNER UND D. LANGNER, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1402.
- 5 W. HIEBER UND W. ROHM, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2787.
- 6 F. CALDERAZZO UND F. A. COTTON, *Proc. 7th Int. Conf. Coordin. Chem.*, Stockholm, Schweden, 1962, S. 296.
- 7 A. DAVISON, J. A. MCCLEVERTY UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. A*, (1963) 1133.
- 8 G. THIELE UND G. LIEHR, persönliche Mitteilung.
- 9 I. J. HYAMS, D. JONES UND E. R. LIPPINCOTT, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1987.

*J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 209–213