

### Preliminary communication

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON O-ALKYL-XANTHOGENATO-CARBONYL-KOMPLEXEN DES MANGANS(I) UND RHENIUMS(I)

HEINRICH LAUFEN, BURCKHARD MEYN, KLAUS G. STEINHÄUSER,  
 DAGMAR VOGEL und REINHARD KRAMOLOWSKY\*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Germany)*

(Eingegangen den 8. März 1976)

### Summary

The *O*-alkylxanthatocarbonyl complexes  $[M(S_2COR)(CO)_4]$  ( $M = Mn, Re$ ;  $R = Me, Et$ ) and  $[Mn(S_2COR)(CO)_3(PR'_3)]$  ( $R' = Et, Ph$ ) have been prepared and their geometric and electronic structures discussed with reference to the IR,  $^1H$  NMR and mass spectra.

Obwohl das komplexchemische Verhalten organosubstituierter Xanthogenate  $ROCS_2^-$  gegenüber Übergangsmetallionen seit langem eingehend untersucht wird [1], sind ausser dem kürzlich von Doyle [2] beschriebenen Anion  $[W(S_2COMe)(CO)_5]^-$  keine weiteren Carbonyl-xanthogenato-Komplexe bekannt [3].

Durch Umsetzung von Bromopentacarbonylmangan(I) oder Pentacarbonylchlororhenium(I) mit *O*-Alkylxanthogenaten im Molverhältnis 1:1 in Aceton bei Raumtemperatur (Mn) bzw. in siedendem Dioxan (Re) erhielten wir gemäss Gleichung 1 in Ausbeuten von ca. 50% die (*O*-Alkylxanthogenato)-



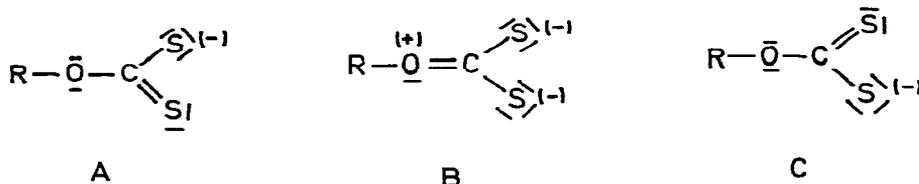
$M = Mn, X = Br$ ;  $M = Re, X = Cl$ ;  $R = Me, Et$

tetracarbonyl-mangan(I)- bzw. -rhenium(I)-Verbindungen  $[M(S_2COR)(CO)_4]$  (I) als erste Vertreter ungeladener Carbonyl-xanthogenato-Komplexe. Die monomeren, diamagnetischen Verbindungen I lassen sich schon ab 30 °C (Mn) bzw. 50 °C (Re) im Hochvakuum sublimieren und lösen sich in den meisten organischen Solventien; weitere Eigenschaften und Analysenwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In den Massenspektren von I erscheint erwartungsgemäss bei allen Komplexen der Molekülpeak  $[M]^+$  mit hoher Intensität. Charakteristisch sind weiterhin die durch schrittweise Abspaltung von CO erzeugten Fragmente

$[M(S_2COR)(CO)_n]^+$  ( $n = 3-0$ ), welche bei den Rheniumverbindungen I sämtlich als intensive Peaks auftreten; bei den Mangankomplexen I werden dagegen die Fragmente  $[Mn(S_2COR)(CO)_3]^+$  nicht beobachtet.

Die Infrarotspektren der in Cyclohexan gelösten Tetracarbonylkomplexe I zeigen im  $C\equiv O$ -Valenzschwingungsbereich die bei pseudooktaedrischer Anordnung um das Zentralion und Koordination des Xanthogenats als zwei-zähliger Chelat-Ligand (lokale Symmetrie  $C_{2v}$ ) zu erwartenden vier  $\nu(C\equiv O)$ -Banden der Rassen  $2A_1 + B_1 + B_2$  (siehe Tabelle 2). Die dort angegebenen Zuordnungen wurden mit Hilfe von Kraftkonstantenberechnungen auf der Grundlage des Cotton-Kraihanzel-Kraftfeldes [4] unter Verwendung von  $\nu(C\equiv O)$ -Frequenzen und -Intensitäten der durch Austausch mit  $^{13}CO$  erzeugten  $^{13}CO$ -Substitutionsprodukte  $[M(S_2COR)(^{12}CO)_n(^{13}CO)_m]$  ( $n = 4 - m$ ,  $m = 1-4$ ) abgeleitet [5]. Für die Koordination des Xanthogenats in I als Chelat-Ligand ist weiterhin eine sehr intensive, breite IR-Absorption bei  $1250-1260\text{ cm}^{-1}$  kennzeichnend. In den Xanthogenato-Komplexen  $[M'(S_2COR)_2]$  ( $M' = Ni, Pd$ ;  $R = Me, Et$ ) tritt ebenfalls im Gebiet um  $1250\text{ cm}^{-1}$  eine sehr starke Bande auf, die nach Normalkoordinatenanalysen [6,7] weitgehend den Charakter einer  $O-C(S_2)$ -Valenzschwingung aufweist. In den Carbonylverbindungen I dürfte daher ebenso wie in den Komplexen  $[M'(S_2COR)_2]$  [6] der Resonanzstruktur B des Xanthogenats merkliches Gewicht zukommen.



Die Mangankomplexe I reagieren in Lösung schon bei Raumtemperatur mit tertiären Phosphinen unter Bildung der Monosubstitutionsprodukte  $[Mn(S_2COR)(CO)_3(PR'_3)]$  (II;  $R' = Et, Ph$ ), deren Analysenwerte und andere Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Bei allen Verbindungen II wird in den Massenspektren der Molekülpeak  $[M]^+$  mit geringer Intensität gefunden. In den Infrarotspektren der in Cyclohexan gelösten Komplexe II erscheinen im Absorptionsbereich endständiger  $C\equiv O$ -Gruppen entsprechend der Symmetrie  $C_s$  drei intensive, scharfe Banden der Rassen  $2A' + A''$ . Aus der Frequenzlage und den relativen Intensitäten dieser  $\nu(C\equiv O)$ -Schwingungen kann die *fac*-Anordnung der drei  $C\equiv O$ -Gruppen abgeleitet werden.

Die  $^1H$ -NMR-Signale der Methyl- und Methylen-Protonen des Xanthogenat-Liganden sind in den Triphenylphosphin-Komplexen II gegenüber denen in den unsubstituierten Verbindungen I um  $0.4-0.6\text{ ppm}$  nach höherem Feld verschoben, während dies bei dem Triäthylphosphin-Substitutionsprodukt II nicht beobachtet wird (vgl. Tabelle 2). Diese deutlichen Verschiebungen werden auf die Abschirmung der Protonen des Xanthogenats durch den aromatischen Ringstrom der räumlich nahen Phenylgruppen des Triphenylphosphins zurückgeführt. Dieser Befund spricht ebenfalls dafür, dass in den

TABELLE 1  
 ANALYSENWERTE UND EINIGE EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN  $[M(S_2COR)(CO)_4]$  (I; M = Mn, Re; R = Me, Et) UND  
 $[Mn(S_2COR)(CO)_3(PR_3)]$  (II; R' = Et, Ph)

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	Analysenwerte: gef. (ber.) (%)					Mol.-gew. <sup>a</sup> gef. (ber.)
			C	H	Mn/Re	P	S	
$[Mn(S_2COMe)(CO)_4]$	orange-gelb	62	26.50 (26.29)	0.97 (1.10)	19.88 (20.04)	—	23.15 (23.89)	295 (274.15)
$[Mn(S_2COEt)(CO)_4]$	orange-gelb	50	29.50 (29.18)	1.75 (1.75)	18.90 (19.06)	—	22.05 (22.25)	305 (288.18)
$[Re(S_2COMe)(CO)_4]$	bläss-gelb	55	17.67 (17.78)	0.73 (0.75)	44.4 (45.93)	—	15.75 (15.82)	407 (405.41)
$[Re(S_2COEt)(CO)_4]$	farblos	55	20.08 (20.05)	1.16 (1.20)	43.4 (44.39)	—	15.25 (15.29)	416 (419.44)
$[Mn(S_2COMe)(CO)_3(PPh_3)]$	tief-gelb	147 <sup>b</sup> (Zers.)	54.51 (54.33)	3.55 (3.57)	11.10 (10.81)	6.09 (6.09)	12.59 (12.61)	516 (508.44)
$[Mn(S_2COEt)(CO)_3(PEt_3)]$	orange-gelb	28 <sup>b</sup>	38.48 (38.10)	5.62 (5.33)	14.50 (14.52)	7.87 (8.19)	17.11 (16.95)	406 (378.38)
$[Mn(S_2COEt)(CO)_3(PPh_3)]$	tief-gelb	157 <sup>b</sup> (Zers.)	55.13 (55.17)	3.95 (3.86)	10.63 (10.52)	5.90 (5.93)	12.32 (12.27)	522 (522.46)

<sup>a</sup>Osmometrisch in Benzol. <sup>b</sup>Aus Aceton/Petroläther.

TABELLE 2

$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -IR-FREQUENZEN UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER  $^1\text{H-NMR}$ -SIGNALE DES O-ALKYLXANTHOGENAT-LIGANDEN BEI DEN KOMPLEXEN  $[\text{M}(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})_4]$  (I; M = Mn, Re; R = Me, Et) UND  $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)]$  (II; R' = Et, Ph)

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -IR-Frequenzen (in $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>				Chemische Verschiebungen (in ppm) <sup>b</sup>			
	$A_1(1)$	$A_1(2)$	$B_1$	$B_2$	$\delta(\text{OCH}_2)$	$\delta(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3)$	
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_4]$	2093 m <sup>c</sup>	2003 st	2015 sst	1965 sst		4.18 s <sup>d</sup>		
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_4]$	2092 m	2002 st	2014 sst	1964 sst	4.67 q		1.45 t	
$[\text{Re}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_4]$	2107 m	1995 st	2008 sst	1958 sst		4.21 s		
$[\text{Re}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_4]$	2106 m	1994 st	2007 sst	1957 sst	4.68 q		1.49 t	
			$A'(1)$	$A'(2)$	$A''$			
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$		2026 st	1951 st	1920 st		3.59 s		
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)]$		2024 st	1944 st	1913 st		4.59 q	1.41 t	
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$		2025 st	1950 st	1918 st		3.98 q	1.08 t	

<sup>a</sup>Cyclohexan-Lösung, <sup>b</sup> $\text{CDCl}_3$ -Lösung, Standard: TMS (intern). <sup>c</sup>m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, <sup>d</sup>s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett.

Komplexen II die Phosphin-Liganden in *cis*-Stellung zu beiden Schwefel-  
atomen koordinieren.

### Dank

Den Herren Professoren R. Nast und E. Weiss danken wir für ihr stetes  
förderndes Interesse. Weiterhin gilt unser Dank Frl. A. Inselmann für experi-  
mentelle Mitarbeit.

### Literatur

- 1 D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.*, 11 (1970) 233.
- 2 G. Doyle, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 85.
- 3 T. Inglis, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 35.
- 4 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 5 H. Laufen und R. Kramolowsky, Publikation in Vorbereitung.
- 6 R. Mattes und G. Pauleickhoff, *Spectrochim. Acta*, 30A (1974) 379.
- 7 A.T. Pilipenko und N.V. Mel'nikova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (1970) 608.