

Journal of Organometallic Chemistry, 154 (1978) 223-261
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REAKTIVITÄT METALLOORGANISCHER KOMPLEXE MIT ZINN-METALL-BINDUNG

II. UMSETZUNGEN VON (ORGANOSTANNYL)PENTACARBONYLMANGAN- UND -RHENIUM-DERIVATEN MIT FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID*

U. KUNZE* und S. BUDHI SASTRAWAN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der
 Morgenstelle 18, D 7400 Tübingen 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 29. März 1978)

Summary

The reactions of $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (Ia) und $\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$ (Ib) in liquid sulfur dioxide lead to cleavage of Sn-C bonds only and insertion of 2 or 3 mol SO_2 . The primary bis(sulfinato-O) complexes, III(a,b) are easily rearranged to the more stable 0,0'-sulfinates IV(a,b) (polymeric) and Va (monomeric). In the range of 20 - 60°C, the monomeric tris(sulfinato-0,0') complexes VI(a,b) are formed. In $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (IIa), only the Sn-Mn bond is attacked yielding adducts of changing composition, e.g. $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 1.5 \text{SO}_2$ (VIIa). In contrast, $\text{Me}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$ (IIb) undergoes insertion into one Sn-C bond (sulfinato-0,0' complex, VIIIb). $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (IX) absorbs 3 mol SO_2 under cleavage of 1 Sn-Mn and 2 Sn-C bonds (\rightarrow X) at 60°C. As a whole, the insertion of the weak Lewis acid sulfur dioxide into the tin-carbon bond is preferred. Structure and properties of the resulting products are discussed on the basis of their IR, NMR and mass spectra.

* Teil I siehe Ref. [1].

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (Ia) und $\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$ (Ib) mit flüssigem Schwefeldioxid erfolgt ausschließlich Spaltung der Sn-C-Bindung und Einschlebung von 2 oder 3 mol SO_2 . Die primären Bis(sulfinato-O)-Komplexe III(a,b) lagern sich leicht in die stabileren O,O'-Sulfinate IV(a,b) (polymer) bzw. Va (monomer) um. Bei erhöhter Temperatur (20 - 60°C) entstehen die monomeren Tris(sulfinato-O,O')-Komplexe VI(a,b). In $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (IIa) wird nur die Sn-Mn-Bindung unter Bildung von Addukten wechselnder Zusammensetzung, z.B. $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 1.5 \text{SO}_2$ (VIIa), angegriffen. Bei $\text{Me}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$ (IIb) erfolgt dagegen Einschlebung in eine Sn-C-Bindung (Sulfinato-O,O'-Komplex, VIIIb). $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (IX) nimmt bei 60°C 3 mol SO_2 unter Spaltung von 1 Sn-Mn- und 2 Sn-C-Bindungen auf (\rightarrow X). Insgesamt ist also die Insertion der schwachen Lewis-Säure Schwefeldioxid in die Zinn-Kohlenstoff-Bindung bevorzugt. Struktur und Eigenschaften der Reaktionsprodukte werden an Hand ihrer IR-, NMR- und Massenspektren diskutiert.

Einleitung

Stannylsubstituierte Metallcarbonylderivate sind seit ungefähr 15 Jahren bekannt [2-4]. Wie an zahlreichen Beispielen (Literaturübersicht siehe Ref. [1]) gezeigt wurde, greifen elektrophile Reagenzien Arylderivate vorwiegend an der Zinn-Kohlenstoff-Bindung, Alkylverbindungen aber an der Zinn-Metall-Bindung an. Untersuchungen an (Organostannyl)carbonyleisenderivaten, z.B. $\text{R}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ (R = Ph, Me), ergaben, daß sich Schwefeldioxid in diese Reihe einordnen läßt [5-7]. Umsetzungen mit (Organostannyl)carbonylmangan-Komplexen wurden zwar schon beschrieben [8], die Natur der Produkte konnte aber ähnlich wie bei den Hexaorganodistannanen [1] nicht eindeutig geklärt werden. Aus

diesem Grund untersuchten wir erneut das Verhalten von (Triorgano-stannyl)pentacarbonylmangan und -rhenium, $R_3SnM(CO)_5$ ($R = C_6H_5 = Ph$, $CH_3 = Me$; $M = Mn, Re$), und (Diphenylstannyl)bis(pentacarbonylmangan) gegen Schwefeldioxid und führten eingehende spektroskopische Messungen an den Reaktionsprodukten durch.

Ergebnisse und Diskussion

1. Präparative Ergebnisse

Die ausgeführten Umsetzungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Im Bereich -25 bis $+25^\circ C$ ist die allgemeine Reaktivitätstendenz $IIb \sim IIIa > Ib > Ia \gg IX$ zu erkennen; die Art der Reaktionsprodukte hängt sowohl vom Organorest als auch vom Metall ab, wobei die größere Zahl an definierten Verbindungen für $R = Ph$ erhalten wird. Es entsteht zunächst das thermodynamisch weniger stabile Primärprodukt $III(a,b)$, das sich nur für $M = Re$ in analysenreiner Form isolieren läßt. Die IR-Spektren von $III(a,b)$ (Tab. 2) sind aber im $\nu(S-O)$ -Bereich fast identisch. $IIIa$ lagert sich schon beim Behandeln mit Dichlormethan in das schwerlösliche Isomere IVa und das lösliche Va um, während $IIIb$ erst beim Erhitzen auf $100^\circ C$ im Hochvakuum (teilweise Zersetzung) oder nach dreitägigem Stehenlassen in Chloroformlösung das entsprechende Isomere IVb bildet. Bei Temperaturerhöhung oder verlängerter Reaktionszeit entsteht in beiden Fällen das Triinsertionsprodukt $VI(a,b)$ in fast quantitativer Ausbeute. Verunreinigungen (intensive Absorptionen im IR-Spektrum bei ca. 1260 und 1150 cm^{-1}), die auf partielle Hydrolyse (Bildung von Diphenylthiosulfonat, $PhSO_2SPh$) zurückzuführen sind [6], lassen sich durch Säulenchromatographie entfernen.

Die DTA-Messung von $IIIb$ zeigt im Bereich $20 - 150^\circ C$ eine endotherme Phasenänderung, die vermutlich der Isomerisierung entspricht. Der Unterschied in der Stabilität von $IIIa$ und $IIIb$

(Fortsetzung s. S. 228)

TABELLE 1

Umsetzungen von (Triorganostannyl)pentacarbonylmetallderivaten, $R_3SnM(CO)_5$ ($M = Mn, R = Ph$: Ia, $R = Me$: IIa; $M = Re, R = Ph$: Ib, $R = Me$: IIB), und $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2$ (IX) in flüssigem Schwefeldioxid

Ausgangs- verbindung.	Temp. (°C)	Zeit (h)	Produkte	Farbe, Lösli. ^a	Ausb. (%)	Schmp. ^b (°C)
Ia	-25	24	- ^c	-	-	-
	20	5	$[PhS(O)O]_2PhSnMn(CO)_5$ (IIIa)	farbl., -	~25	-
			$[(PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5]_n$ (IVa)	farbl., -	20	-
			$(PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5$ (Va)	gelb, +	5	140-150 u. Z.
	20	24	IVa	farbl., -	8	-
			Va	gelb, +	65	140-150 u. Z.
	20	96	$(PhSO_2)_3SnMn(CO)_5$ (VIa)	gelb, +	95	-
	60	24	VIa	gelb, +	100	-
IIa	-25	24	$Me_3SnMn(CO)_5 \cdot 1.5 SO_2$ (VIIa)	gelb, -	85	-
	20	24	$Me_3SnMn(CO)_5 \cdot m SO_2^d$	hellg., -	-	-
			$Me_3SnMn(CO)_5 \cdot n SO_2^d$	gelb, +	-	-

Ib	-25	24	[PhS(O)O] ₂ PhSnRe(CO) ₅ (IIIb)	farbl.,+	52	150-155 u. Z.
			[(PhSO ₂) ₂ PhSnRe(CO) ₅] _n (IVb) ^e	farbl.,-	- ^f	-
	20	24	(PhSO ₂) ₃ SnRe(CO) ₅ (VIb)	farbl.,+	61	85 - 90
	60	24	VIb	farbl.,+	95	85 - 90
IIb	-25	24	(MeSO ₂)Me ₂ SnRe(CO) ₅ (VIIIb)	farbl.,+	60	110
	20	24	VIIIb	farbl.,+	74	110
IX	20	48	keine Reaktion	-	-	-
	60	96	Ph ₂ Sn[Mn(CO) ₅] ₂ ·3 SO ₂ (X)	hellg.,+	93	-

^a Löslichkeit in polaren organischen Solvenzien (+ löslich, - unlöslich)

^b Keine Angabe: Zersetzung oberhalb 150°C

^c Im Einschlußrohr keine Umsetzung; im Kühlmantelgefäß (Kryostat) und unter ständigem Rühren entsteht in 4 %-iger Ausb. IVa

^d Addukte wechselnder Zusammensetzung

^e Durch Umlagerung von IIIb in CH₂Cl₂-Lösung (3 d)

^f Teilweise Zersetzung

scheint daher kinetisch begründet zu sein. Bei 165°C erfolgt eine stark endotherme Änderung, die von der Schmelzenthalpie verursacht wird. Aus der thermogravimetrischen Kurve geht hervor, daß der Schmelzvorgang nicht reversibel, sondern unter Abspaltung von 1 mol SO₂ verläuft. Oberhalb und unterhalb des Schmelzpunkts bleibt die Masse konstant.

Die DTA-Kurve von VIa zeigt keine signifikanten Änderungen. Im Bereich von 55 - 140°C erfolgt eine kontinuierliche Massenabnahme von 22 %, entsprechend der Abgabe von 2.5 mol SO₂. Von 170 - 300°C nimmt die Masse nochmals um 26 % ab (vermutlich Abspaltung von Mn₂(CO)₁₀). Über weitere thermoanalytische Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet [8a].

Von den Methylverbindungen geht nur IIb eine stöchiometrische Umsetzung unter Bildung des Monosulfinats VIIIb ein; bei Temperaturerhöhung erfolgt unkontrollierte Reaktion. Die Umsetzung von IIA ergibt mindestens drei verschiedene Produkte [8], von denen nur VIIa reproduzierbar erhalten wird.

Ph₂Sn[Mn(CO)₅]₂ (IX) nimmt erst unter energischen Bedingungen 3 mol SO₂ auf, während die Methylverbindung Me₂Sn[Mn(CO)₅]₂ bereits bei -25°C unkontrollierte Reaktion und Zersetzung erleidet (vgl. [5]).

Außer den in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen erhält man in geringen Mengen vier verschiedene Nebenprodukte. Die Umsetzung von Ia bei 20°C/4 d liefert eine farblose, schwerlösliche Verbindung, die im IR-Spektrum zwei intensive Absorptionen bei 1200 und 1060 cm⁻¹, aber keine Banden zwischen 1000 und 900 cm⁻¹ aufweist. Es könnte sich um ein Isomeres oder Zersetzungsprodukt von VIa handeln. Das Nebenprodukt der Umsetzung von IX enthält weder Phenylreste (IR) noch Zinn (MS). Möglicherweise entsteht das SO₂-Addukt eines Mangancarbonyl-Clusters [9,10], z.B.

Mn₄(CO)₁₁·SO₂ (höchster Peak im Massenspektrum: m/e 528, Mn₄(CO)₁₁⁺; ν(S-O) 1260, 1050 cm⁻¹). Ein ähnliches Produkt scheint bei der Reaktion von Ib bei Raumtemperatur gebildet zu

werden ($\nu(\text{S-O})$ 1259, 1068, 1046 cm^{-1}), allerdings in unreiner Form (noch Phenylschwingungen im IR-Spektrum vorhanden). Die vollständige Eliminierung des Zinns erfolgt erst bei 60°C: das Nebenprodukt läßt sich IR- und massenspektroskopisch [$\nu(\text{S-O})$ 1198, 1099, 1045 cm^{-1} ; m/e 468 (^{187}Re , ^{120}Sn)] als $\text{PhSO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ (S-Sulfinat [11]) identifizieren.

(a) IR-Spektrum von $[\text{PhS(O)O}]_2\text{PhSnMn}(\text{CO})_5$ (fest, KBr)

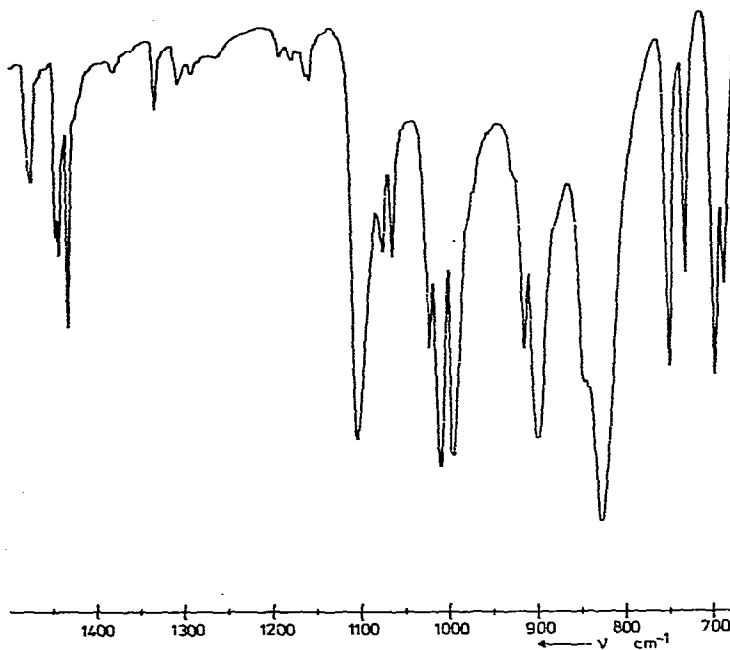


Abb. 1 a-c. Ausschnitt aus den IR-Spektren (1500 - 700 cm^{-1} ; fest, KBr) der SO_2 -Insertionsprodukte von $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (Ia)

- a. $[\text{PhS(O)O}]_2\text{PhSnMn}(\text{CO})_5$ (IIIa)
- b. $[(\text{PhSO}_2)_2\text{PhSnMn}(\text{CO})_5]_n$ (IVa)
- c. $(\text{PhSO}_2)_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (VIa)

2. IR-Spektren

2.1 Phenylverbindungen

Nach ihren IR-Spektren lassen sich die Phenylzinnerivate in drei Gruppen einteilen:

III(a,b) (Primärprodukte)

IV(a,b), Va (Diinsertionsprodukte)

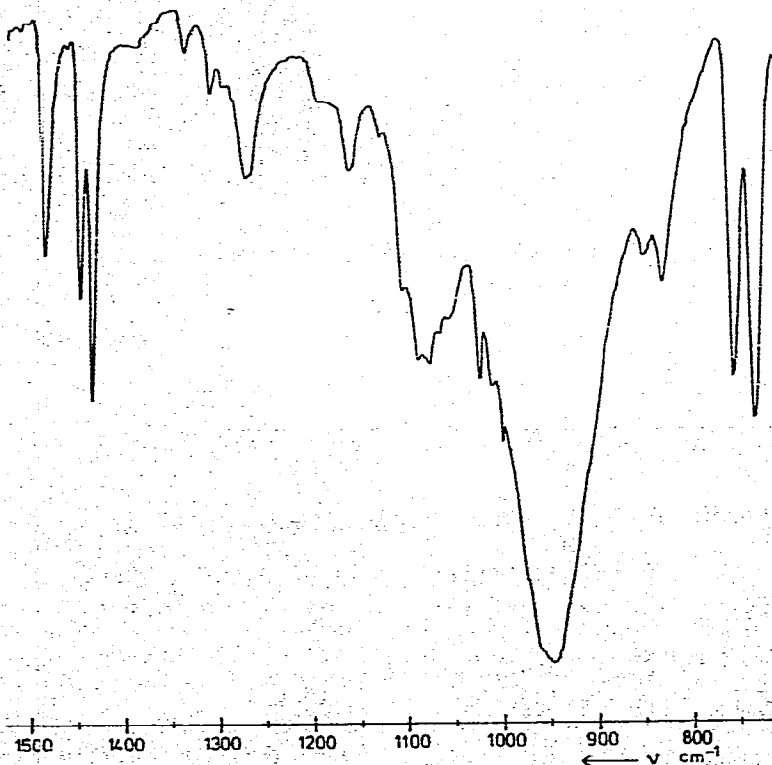
VI(a,b), X (Triinsertionsprodukte)

In Abb. 1 a-c ist für jede Gruppe ein typisches Spektrum dargestellt.

Primärprodukte

Die IR-Spektren (Tab. 2) sind durch vier intensive, stark strukturierte Absorptionen zwischen 1100 und 800 cm^{-1} charakterisiert.

(b) IR-Spektrum von $[\text{PhSO}_2]_2\text{PhSnMn}(\text{CO})_5\text{I}_n$ (fest, KBr)



risiert und mit dem Diinsertionsprodukt von $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ [6] vergleichbar. Eine Spaltung der Zinn-Metall-Bindung scheidet aus, da hierfür S-O-Frequenzen $\geq 1200 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten wären [9,11]. Offenbar sind die beiden gebildeten Phenylsulfinat-Reste nicht äquivalent, und die S-O-Valenzschwingungen koppeln sowohl untereinander als auch mit Phenylschwingungen, wodurch das ungewöhnliche Muster entsteht (vgl. [12]). Den größten $\nu(\text{S-O})$ -Anteil dürften die beiden äußeren Banden aufweisen. Die primären Insertionsprodukte III(a,b) liegen also mit großer Wahrscheinlichkeit als Sulfinato-O-Komplexe [11] vor. Der Sulfinato-O-Typ ist beim Zinn relativ selten anzutreffen und wurde bisher nur in $[\text{PhS}(\text{O})\text{O}]_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\eta\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ ($\nu(\text{S}=\text{O})$ 1100, $\nu(\text{S-O-Sn})$ 852 cm^{-1} [5,6]) und den Tetrakis(sulfinate), $\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{SR}]_4$ (R = Ph, p-Tolyl) [13], nachgewiesen.

(c) IR-Spektrum von $(\text{PhSO}_2)_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (fest, KBr)



TABELLE 2

IR-Frequenzen von III(a,b) im Bereich $1500 - 150 \text{ cm}^{-1}$ (Feststoffspektren, *FIR)

IIIa	IIIb	Zuordnung
1473 s	1478 s	$\nu(\text{C-C})$
1446 s-m	1445 s-m	} $\nu(\text{C-C})/\text{S}$
1441 s-m	-	
1451 m	1432 m	$\nu(\text{C-C})/\text{Sn}$
1104 st	1099 st	$\nu(\text{S=O})$
1010 st	1015 st	} $\nu(\text{S-O}) + \beta(\text{CH}) +$ $\gamma(\text{CH})$
996 st ^a	998 m-st ^a	
900 st	904 st	
845 sch	845 st	} $\nu(\text{S-O-Sn})$
828 sst	833 st	
750 m-st	750 m-st	$\gamma(\text{CH})/\text{S}$
732 m	733 m	$\gamma(\text{CH})/\text{Sn}$
698 m-st	699 st	} $\phi(\text{C-C})$
688 m	690 m-st	
650 sst	597 sst	} $\delta(\text{M-CO})$
640 sst	583 sst	
595 m-st	- b	$\delta(\text{SO}_2)$
460 m	452 s	} Ringschwingung +
450 sch	-	
		} $\nu(\text{Re-C})$
	419 m*	
	412 m*	
	385 st*	} Ringschwingung
	317 s-m*	
	278 m*	
	264 m*	} $\nu(\text{Sn-Ph})$
	248 s*	
	225 m*	
^a Ringpulsationsschwingung	207 s-m*	Ringschwingung ?
^b verdeckt	174 s-m*	} $\nu(\text{Sn-Re})$
	164 s-m*	

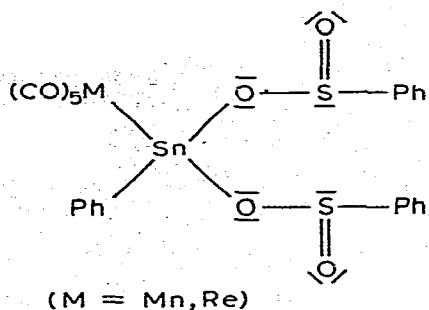


Abb. 2. Strukturmodell der Primärprodukte III(a,b) (schematisch)

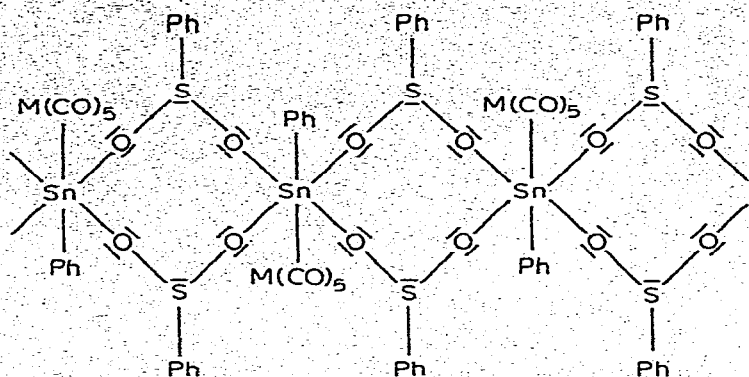
Im langwelligen Bereich tritt eine Frequenzerniedrigung der äquatorialen M-C-Valenzschwingung beim Übergang vom Mangan zum Rhenium auf. Über die genaue Zuordnung herrscht noch keine Klarheit [14,15]. Bemerkenswert sind die zahlreichen Banden zwischen 300 und 200 cm^{-1} , die hauptsächlich $\nu(\text{Sn-Ph})$ -Charakter besitzen [16]. Die Zinn-Metall-Valenzschwingung absorbiert bei etwa 170 cm^{-1} [17].

Diinsertionsprodukte

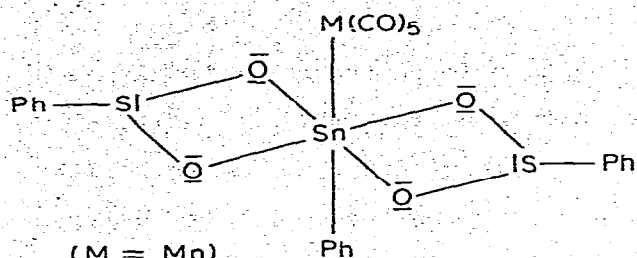
Die IR-Spektren der beiden Formen IV(a,b) und Va (Tab. 3) unterscheiden sich nur graduell, so daß wahrscheinlich Polymer-Monomer-Isomerie vorliegt [18]. Aus der Frequenzlage der SO_2 -Valenzschwingungen geht eindeutig eine intermolekulare (IVa,b) bzw. intramolekulare (Va) 0,0'-Verknüpfung der Sulfinato-Liganden hervor [11,19]. Die Umlagerung der primären Insertionsprodukte III(a,b) in IV(a,b) bzw. Va stellt unseres Wissens das erste Beispiel einer Bindungsisomerie an Sulfinato-Komplexen von Hauptgruppenelementen dar.

Triinsertionsprodukte

Die IR-Spektren von VI(a,b) (Tab. 4) zeigen wie bei IV(a,b) eine Sulfinato-0,0'-Verknüpfung mit $\nu(\text{SO}_2)$ -Absorptionen zwischen 900 und 1000 cm^{-1} , d.h. Spaltung aller drei Zinn-Phenyl-Bindungen an. Entsprechend fehlen $\nu(\text{Sn-Ph})$ -Absorptionen zwischen 300 und 200 cm^{-1} sowie die typische $\nu(\text{C-C})$ bei 1452 und $\gamma(\text{CH})$ um 730 cm^{-1}



(M = Mn, Re)



(M = Mn)

Abb. 5a. Strukturmodell der Diinsertionsprodukte IV(a,b) (polymer)
Abb. 5b. Strukturmodell des Diinsertionsprodukts Va (monomer)

(letztere mit sehr schwacher Intensität noch zu erkennen). Dem Zinn käme somit die seltene Koordinationszahl sieben [13,19] zu. Über das Koordinationspolyeder können keine Aussagen gemacht werden.

Im Spektrum des Reaktionsprodukts X von $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (IX) sind ebenfalls keine Zinn-Phenyl-Absorptionen mehr vorhanden. Das dritte SO_2 -Molekül muß zwangsläufig in eine Sn-Mn-Bindung eingetreten sein. Tatsächlich findet man zwei Banden bei 1204 und 1050 cm^{-1} wie sie für $\text{SnS}(\text{O})_2\text{M}$ -Gruppierungen charakteristisch sind [9].

Für Metallcarbonylderivate des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ (X = einzähniger Ligand) sind theoretisch drei IR-aktive C-O-Valenzschwingungen

(Fortsetzung s. S. 237)

TABELLE 3

IR-Frequenzen von IVa, Va und IVb im Bereich 1500 - 150 cm^{-1}
(Feststoffspektren, *FIR)

IVa	Va	IVb	Zuordnung
1482 s-m	1480 s-m	1482 s	$\nu(\text{C-C})$
1445 m	1448 m	1448 m	$\nu(\text{C-C})/\text{S}$
1432 m-st	1432 s-m	1433 s-m	$\nu(\text{C-C})/\text{Sn}$
960 sst	980 st,br	985 sch	} $\nu(\text{SO}_2)$
945 sst	950 st,br	945 st,br	
936 sch	920 sch	-	
755 m	753 m-st	755 m-st	$\gamma(\text{CH})/\text{S}$
733 m-st	729 m	730 m-st	$\gamma(\text{CH})/\text{Sn}$
699 st	697 sch	-	} $\phi(\text{C-C})$
692 sch	690 m-st	690 st	
658 sch	-	-	} $\delta(\text{Mn-CO})$
642 st	643 sst	-	
-	607 m ?	-	} $\delta(\text{SO}_2)$
598 m-st	590 s-m	-	
482 s*	-	-	$\nu(\text{Mn-C}) ?$
460 sst*	462 st,br*	-	} $\nu(\text{Mn-C}) + \text{Ring-}$ } schwingung
450 sch*	450 sch*	-	
406 sst*	415 s*	-	$\nu(\text{Mn-C})$
314 st*	320 st*	-	Ringschwingung
274 st*	-	-	} $\nu(\text{Sn-Ph})$
262 st*	266 st*	-	
222 st*	215 sch*	-	} $\nu(\text{Sn-Ph}) + \text{Ring-}$ } schwingung
206 m*	-	-	
179 sch*	174 m*	-	} $\nu(\text{Sn-Mn})$
169 sst*	-	-	

TABELLE 4

IR-Frequenzen von VI(a,b) und X im Bereich 1500 - 150 cm^{-1} (Reststoffspektren, *PIR)

VIa	Vib	X	Zuordnung
1480 s-m	1480 s-m	1480 s	$\nu(\text{C-C})$
1448 m	1448 m-st	1448 m	$\nu(\text{C-C})/\text{S}$
		1204 m-st	} $\nu(\text{SO}_2)/\text{Sn-Mn}$
		1097 m-st ?	
		1050 st	
980 sch	980 sch	-	} $\nu(\text{SO}_2)/\text{Sn-C}$
950 sst, br	945 sst, br	950 st, br	
754 m-st	755 st	755 m	$\gamma(\text{CII})/\text{S}$
730 ss	729 ss	-	$\gamma(\text{CII})/\text{Sn}$
705 m	701 sch	708 m-st	} $\phi(\text{C-C})$
690 m-st	690 st	690 m-st	
645 sst	590 sst, br ^a	645 sst	$\delta(\text{N-CO})$
609 s	- ^b	-	} $\delta(\text{SO}_2)$
591 m	- ^b	584 m-st*	
461 m	460 m*	462 s	Ringschwingung
	415 s*	415 ss*	} $\nu(\text{N-C})$
	381 m*		
	198 m, br ^a	170 s*	$\nu(\text{Sn-M})$

a sehr schlechte Auflösung

b durch $\delta(\text{Re-CO})$ verdeckt

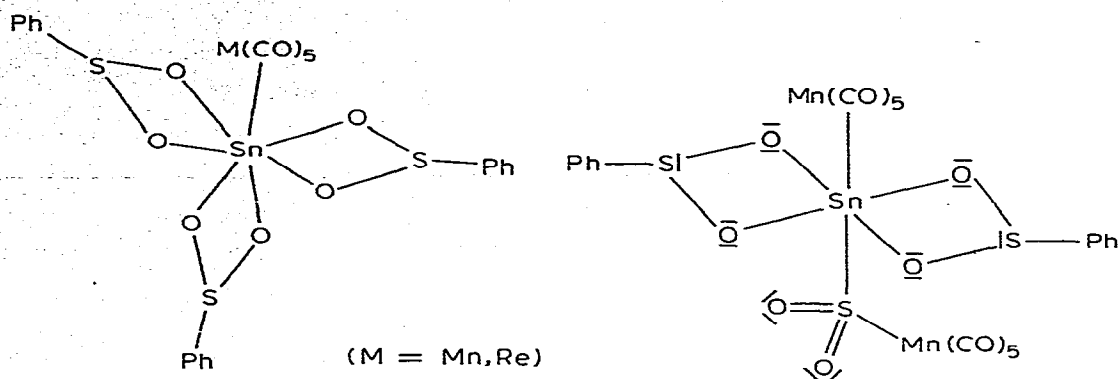


Abb. 4a. Strukturmodell der Triinsertionsprodukte VI(a,b)
(schematisch)

Abb. 4b. Strukturmodell von $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot 3 \text{SO}_2$ (X)

der Rasse $2 A_1 + E$ zu erwarten, wobei die Lage der axialen $\nu(\text{C-O})$ (A_1, a) von der π -Acidität des Liganden X abhängt. In den Manganverbindungen (Tab. 5) fällt die axiale $\nu(\text{C-O})$ mit der entarteten Schwingung zusammen, so daß nur zwei Banden zu beobachten sind [3]. Dies gilt grundsätzlich auch für die entsprechenden Rheniumderivate (Tab. 5), nur erscheint hier zusätzlich die an sich IR-verbotene $\nu(\text{C-O})$ der Rasse B_1 mit geringer Intensität. Die Frequenzen liegen infolge der stärkeren Sn-Re-Bindung etwas höher als bei den Manganverbindungen. Insgesamt zeigen die Spektren,

TABELLE 5

$\nu(\text{C-O})$ -Frequenzen (cm^{-1}) von Ia, Va, VIa, Ib, IIIb, VIb (Lösung in CHCl_3)

Verb.	$\nu(\text{C-O})$		Verb.	$\nu(\text{C-O})$	
Ia	2096 st	2006 sst	Ib	2120 s-m	2050 s 2015 sst
Va	2120 m-st	2038 sst	IIIb	2142 s	2078 sch 2042 st
VIa	2116 m	2038 sst	VIb	2140 s	2075 sch 2040 st

TABELLE 6

IR-Spektren von VIIa und VIIIb im Bereich 1500 - 150 cm^{-1}
(Feststoffspektren, *FIR)

VIIa		VIIIb		Zuordnung
1411 s,br		1413 s		} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S,Sn}$
		1407 s		
		1289 s		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
1185 sch		1184 s		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{Sn}$
1225 m				$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)/\text{Sn-Mn}$
1100 sch		1100 s,br		Verunr. (Sulfat)
1040 st				$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)/\text{Sn-Mn}$
1010 st,br				} $\nu(\text{S-O})/\text{Sn-Mn}$
975 st,br				
		990 st,br		} $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)/\text{Sn-C} +$
		963 st		
		924 m-st		$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)/\text{Sn-C}$
787 st		764 m,br		$\gamma(\text{CH}_3)/\text{Sn}$
		680 s		$\nu(\text{C-S}) ?$
640 sst,br	640 sst*	595 sch	595 m-st*	} $\delta(\text{M-CO})$
		585 sst	580 st*	
552 m	550 m*			$\nu_{\text{as}}(\text{SnMe}_3)$
		555 sch	538 st*	$\nu_{\text{as}}(\text{SnMe}_2)$
-	521 s*	-	520 sch*	$\delta(\text{SO}_2) ?$
		512 s	510 m-st*	$\nu_{\text{s}}(\text{SnMe}_2)$
511 s	510 s*			$\nu_{\text{s}}(\text{SnMe}_3)$
458 s	455 s-m*			} $\nu(\text{Mn-C})$
415 s	412 sch*			
		420 s	420 m-st*	} $\nu(\text{Re-C})$
			390 st*	
	367 s-m*			$\nu(\text{Sn-S-Mn})$
			170 sch*	$\nu(\text{Sn-Re})$

daß die C_{4v} -Lokalsymmetrie im wesentlichen erhalten bleibt. Im Festkörperspektrum beobachtet man besonders beim Rhenium häufig Symmetrierniedrigung.

In allen Fällen tritt bei der SO_2 -Einschiebung eine signifikante kurzweilige Frequenzverschiebung gegenüber dem Ausgangsprodukt auf, die auf geringere Rückbindung zur trans-ständigen CO-Gruppe hinweist. Die π -Akzeptorwirkung der Ph_3Sn -Gruppe wird durch die SO_2 -Insertion erhöht und liegt im gleichen Bereich wie bei den Trichlorstannylderivaten, $Cl_3SnM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$) [3].

2.2 Methylverbindungen

Aus den völlig verschiedenen Frequenzlagen und Intensitäten der IR-Spektren von VIIa und VIIIb (Tab. 6) ersieht man sofort, daß hier keine Verwandtschaft der Reaktionsprodukte vorliegt. Die kurzweiligen $\nu(S-O)$ -Frequenzen bei 1225 und 1040 cm^{-1} im Spektrum von VIIa beweisen zusammen mit der $\nu_{as}(SnMe_3)$ bei 550 cm^{-1} und dem Fehlen der $\nu(Sn-Mn)$ die Spaltung der Zinn-Mangan-Bindung. Längerwellige S-O-Absorptionen (1010 und 975 cm^{-1}) deuten darauf hin, daß keine einheitliche Struktur vorliegt, sondern wahrscheinlich $SnS(O)_2Mn$ - und $SnS(O)OMn$ -Verknüpfungen nebeneinander vorkommen [8]. Genauere Aussagen über die Konstitution der Verbindung können nicht getroffen werden.

Das Spektrum der Rheniumverbindung VIIIb ist im mittleren Bereich mit den Einschiebungsprodukten von Tetramethylzinn [20]

TABELLE 6a

$\nu(C-O)$ -Frequenzen (cm^{-1}) von VIIa und VIIIb (Lsg. in $CHCl_3$)

VIIa	2142 s	2106 s-m	2075 sch	2060 st	2010 sst
VIIIb	2140 sch	2130 s	2070 sch	2020 sst	

und Hexamethyldizinn [1] vergleichbar. Die Lage der SnMe_2 -Valenzschwingungen ($538, 510 \text{ cm}^{-1}$) weist auf eine gewinkelte Anordnung der Me_2Sn -Einheit und damit in Übereinstimmung mit den chemischen Eigenschaften auf monomeren Bau hin. Es findet wie bei den Arylderivaten ausschließlich Einschlebung in die Sn-C -Bindung statt. Zur Klärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens sind noch weitere Untersuchungen erforderlich, z.B. an Alkylzinnerivaten der VI. Nebengruppe.

Auch im $\nu(\text{C-O})$ -Bereich (Tab. 6a) unterscheiden sich VIIa und VIIb stark. VIIb ist nach Lage und Zahl der Absorptionen mit den Arylderivaten vergleichbar. Die Frequenzen erscheinen in Übereinstimmung mit der geringeren π -Akzeptorwirkung des CH_3SO_2 -Restes etwas langwellig verschoben. Das Spektrum von VIIa zeigt, daß durch die Insertion in die Sn-Mn -Bindung die Symmetrie des $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Restes soweit erniedrigt wird, daß auch in Lösung keine entarteten oder symmetrieverbotenen Bänden mehr zu erwarten sind.

3. NMR-Spektren

VIIa und die übrigen Methylzinn-manganverbindungen liefern trotz hoher Konzentration (Lösung in CDCl_3 oder Methanol- d_4) nur sehr schlecht aufgelöste, diffuse Protonenresonanzsignale, so daß die ^1H -NMR-Spektren zur Strukturaufklärung ungeeignet sind. Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Rheniumverbindung VIIb (Abb. 6 und Tab. 7a). Chemische Verschiebung und Intensität des 2.38 ppm-Signals zeigen eine S-gebundene Methylgruppe, also Ein-

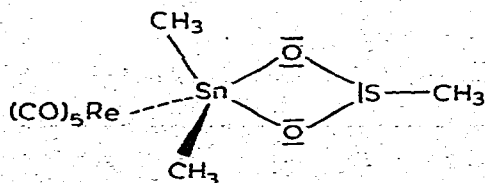


Abb. 5. Strukturmodell von $(\text{MeSO}_2)_2\text{Me}_2\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (schematisch)

schiebung in eine Sn-C-Bindung an. Lage und Kopplungskonstanten [$J(^{119}\text{Sn-C-}^1\text{H})$ und $J(^{117}\text{Sn-C-}^1\text{H})$] des Methylzinn-Signals bei 0.83 ppm sprechen für eine gewinkelte Anordnung der verbleibenden Me_2Sn -Einheit. Ein Vergleich mit den Daten des Ausgangsprodukts IIb [3] (δ 0.58 ppm, J 46.7 und 44.7 Hz) macht die erwartete Tieffeldverschiebung deutlich. Der gefundene Wert stimmt mit dem Signal von $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ [3] (δ 0.86 ppm, J 36.7 und 34.9 Hz) gut überein. Interessant ist die gegenläufige Korrelation der Kopplungskonstanten, die in VIIIb sogar noch etwas größer als in IIb ausfallen. Daraus folgt eine Zunahme des s-Charakters der Sn-C-Bindungen und damit eine Aufweitung des Bindungswinkels der Me_2Sn -Gruppe von VIIIb im Vergleich zu $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$. Der

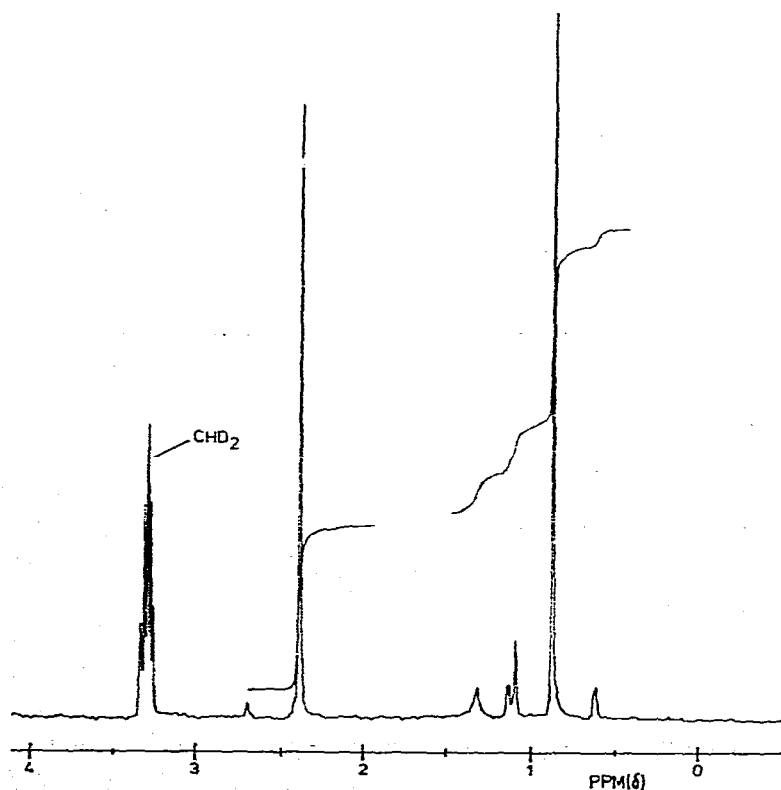


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) von $(\text{MeSO}_2)\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_5$ (VIIIb) (Lösung in Methanol- d_4)

TABELLE 7a

¹H-NMR-Daten (90 MHz) von VIIIb (Lösung in Methanol-d₄, TMS-Standard, Meßtemp. 49°C)

Nr.	Frequenz (Hz)	Chem. Ver- schiebung δ (ppm)	Integral a	(b)	Zuordnung
1	414.951	4.610	2675.5	(43)	OH
2	297.000	3.300 ^c	3884.4 ^d	(63) ^d	CHD ₂ } Solvens
3	241.097	2.678	44.4	(1)	?
4	213.878	2.376	2977.3	(48)	CH ₃ SO ₂
5	118.463	1.316	395.8	(11)	?
6	99.439	1.104	122.7 ^e	} (5)	(CH ₃) ₂ ¹¹⁹ Sn
	98.560	1.095	131.8 ^e		(CH ₃) ₂ ¹¹⁷ Sn
7	95.048	1.056	435.1 ^e	(9)	X ^f
8	75.146	0.834	3210.8	(55)	(CH ₃) ₂ Sn
9	51.731	0.574	121.6	} (5)	(CH ₃) ₂ ¹¹⁷ Sn
	50.853	0.565	112.9		(CH ₃) ₂ ¹¹⁹ Sn

$${}^2J({}^{119}\text{Sn}-\text{C}-{}^1\text{H}) = 48.586 \text{ Hz}$$

$${}^2J({}^{117}\text{Sn}-\text{C}-{}^1\text{H}) = 46.829 \text{ Hz}$$

^a Computerausdruck

^b in Klammern: Graphische Auswertung (in mm)

^c δ des Zentrums des CHD₂-Quintetts

^d Integral des gesamten Quintetts

^e teilweise Überlagerung von 6 und 7; bereinigte Werte (vgl. 9):
234.5 (Nr. 6), 455.1 (Nr. 7)

^f Nebensignal von (CH₃)₂Sn, siehe Text

s-Anteil der Sn-C-Bindungen in VIIIb beträgt etwa 22 % gegenüber 17 % in Me₂Sn[Re(CO)₅]₂ [21,22]. Eine lineare Beziehung zwischen J und ν_{as,s}(Sn-C) [23] ist jedoch nicht gegeben.

Neben dem Hauptsignal erscheint ein zweiter Peak bei 1.06 ppm

TABELLE 7b

Temperaturabhängige Messungen (90 MHz) von VIIIb (Lösung in SO_2 , CHD_2 -Referenzsignal bei 3.30 ppm)

Temp. (°C)	δ (ppm) (Graph. Integral, in mm)					
	CH_3SO_2	X ^a		$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$	[IIb] ^b	
-35	2.64 (67)	1.08 (27)		0.88 (92)	[0.39 (19)]	
-24	2.63 (75)	1.09 (31)		0.89 (93)	[0.39 (12)]	
0 ^c	2.68 (~90)	1.19 ^d (~50)		0.92 (~100)		
+19	2.61 (56)	1.19 ^d (22)		0.93 (71)		

^a Nebensignal, siehe Text

^b Ausgangsprodukt

^c Spektrum schlecht aufgelöst

^d Fällt mit den Satelliten des $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ -Signals zusammen

TABELLE 8a

Relative Isotopenverteilung in Dirheniumverbindungen [24]

($I_1 \cdot I_2$: Produkt der prozentualen Häufigkeiten der Einzelisotope;
 m_{obs} , I_{obs} : im Massenspektrum zu beobachtenden Werte)

Re(1)	Re(2)	m	$I_1 \cdot I_2$	m_{obs}	I_{obs}	$I_{\text{obs}}(\%)$
185	185	370	1374.18	370	1374.2	13.74
185	187	372	2332.82	372	4665.6	46.66
187	185	372	2332.82			
187	187	374	3960.18	374	3960.2	39.60

mit etwa siebenmal kleinerer Intensität, dessen Zuordnung nicht geklärt ist. Tieftemperaturmessungen (Tab. 7b) in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel (mit Methanol- d_4 -Zusatz als innerer Standard) ergeben zwar eine Intensitätszunahme des Nebenpeaks, das Verhältnis bleibt aber annähernd konstant ($\sim 1:3$), ebenso die chemische Verschiebung. Demnach handelt es sich wahrscheinlich nicht um ein Konformeren-Gleichgewicht, sondern um einen Solvenseffekt.

4. Massenspektren

Zur weiteren Kenntnis über Struktur und Eigenschaften der neu dargestellten Produkte wurden die Massenspektren (70 eV) einiger ausgewählter Verbindungen (IIa, IIb, IIIb, VIIa, VIIIb) aufgenommen. Mangan als Reinelement enthält nur das Isotop $^{55}_{25}\text{Mn}$, so daß in allen Zinn-Mangan-Verbindungen die bekannte Isotopenverteilung des Zinns [24] (10 Isotope, von denen die drei leichtesten wegen ihrer geringen Häufigkeit meist nicht zu beobachten sind) erscheint. Rhenium besteht aus den beiden Isotopen $^{185}_{75}\text{Re}$ (37.07 %) und $^{187}_{75}\text{Re}$ (62.93 %), daher liefern Dirheniumverbindungen ein typisches "Triplet" mit den Massen 303, 305 und 307 (Tab. 8a). Berücksichtigt man nur die häufigsten Isotope des Zinns $^{116}_{50}\text{Sn}$ (14.30 %), $^{118}_{50}\text{Sn}$ (24.03 %) und $^{120}_{50}\text{Sn}$ (32.85 %), so erhält man für Zinn-Rhenium-Verbindungen ein ganz ähnliches Muster (Tab. 8b), das die Zuordnung sehr erleichtert.

Das Massenspektrum von IIIb (Tab. 9, Abb. 7) weist als höchsten Peak $\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5\text{SO}_2^+$ (m/e 742) auf, da bei der Einlaßtemperatur von 170°C bereits 1 mol SO_2 abgespalten wird wie die DTA/TG-Messung ergeben hat. Das zweite SO_2 -Molekül ist dagegen sehr fest gebunden und "übersteht" die vorhergehende Abspaltung von CO-Gruppen und Phenylresten wie die zahlreichen schwefelhaltigen Fragmente mit niedrigeren Massen beweisen. Auffällig

TABELLE 8b

Berechnetes Kopplungsschema für Monozinn-monorhenium-Verbindungen (ohne Berücksichtigung sonstiger Mischelemente). Die relativen Isotopenhäufigkeiten von Zinn und Rhenium wurden Ref. [24] entnommen (Legende siehe Tab. 8a)

Sn	Re	m	$I_1 \cdot I_2$	m_{obs}	I_{obs}	$I_{\text{obs}}(\%)$
112	185	297	35.59	297	35.6	0.36
112	187	299	60.41	299	84.9	0.85
114	185	299	24.47			
115	185	300	12.97	300	13.0	0.13
114	187	301	41.53	301	571.6	5.72
116	185	301	530.10			
115	187	302	22.03	302	304.1	3.04
117	185	302	282.10			
116	187	303	899.90	303	1790.7	17.91
118	185	303	890.79			
117	187	304	478.90	304	797.0	7.97
119	185	304	318.06			
118	187	305	1512.21	305	2730.0	27.30
120	185	305	1217.75			
119	187	306	539.94	306	539.9	5.40
120	187	307	2067.25	307	2242.2	22.42
122	185	307	174.97			
122	187	309	297.03	309	517.2	5.17
124	185	309	220.2			
124	187	311	373.80	311	373.8	3.74

TABELLE 9

Zerfallsreihen im Massenspektrum von IIIb (Einlaßtemp. 170°C),
berechnet mit den häufigsten natürlichen Isotopen ^{187}Re und ^{120}Sn .
Relative Häufigkeit bezogen auf den Basepeak Ph_3Sn^+ (m/e 351) = 100

Fragment	m/e	Int.	Fragment	m/e	Int.
<u>S-haltige Fragmente</u>			<u>PhSn-Reihe</u>		
$\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5\text{SO}_2$	742	10.5	$\text{PhSnRe}(\text{CO})_5$	524	13.8
$\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_4\text{SO}_2$	714	2.0	$\text{PhSnRe}(\text{CO})_4$	496	2.6
$\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5\text{S}$	710	2.6	$\text{PhSnRe}(\text{CO})_3$	468	4.6
$\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_3\text{SO}_2$	686	9.9	$\text{PhSnRe}(\text{CO})_2$	440	4.6
$\text{Ph}_2\text{SnRe}(\text{CO})_5\text{SO}_2$	665	15.1	$\text{PhSnRe}(\text{CO})$	412	9.2
PhSnReSO_2	448	5.9	PhSnRe	384	5.9
PhSnReSO	432	5.9	PhSn	197	98.0
Ph_3SnSO	399	18.4	Sn	120	47.4
Ph_3SnS	383	6.6	<u>$\text{Re}(\text{CO})_n$-Reihe</u>		
SnReS	339	4.6	$\text{Re}(\text{CO})_5$	327	11.2
PhSnS	229	51.0	$\text{Re}(\text{CO})_4$	299	7.9
<u>Ph_3Sn-Reihe</u>			$\text{Re}(\text{CO})_3$	271	19.1
$\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$	678	2.6	$\text{Re}(\text{CO})_2$	243	1.3
Ph_3Sn	351	100.0	$\text{Re}(\text{CO})$	215	0.6
<u>Ph_2Sn-Reihe</u>			Re	187	0.6
$\text{Ph}_2\text{SnRe}(\text{CO})_5$	601	77.0	<u>Metallfreie Fragmente</u>		
$\text{Ph}_2\text{SnRe}(\text{CO})_4$	575	2.0	$\text{Ph}_2\text{S}_2\text{O}_2$	250	25.7
$\text{Ph}_2\text{SnRe}(\text{CO})_3$	545	67.8	Ph_2S	186	4.6
$\text{Ph}_2\text{SnRe}(\text{CO})_2$	517	13.8	PhSO_2	141	15.8
$\text{Ph}_2\text{SnRe}(\text{CO})$	489	25.7	PhSO	125	44.7
Ph_2SnRe	461	49.3	PhS	109	20.4
Ph_2Sn	274	36.8			

TABELLE 10

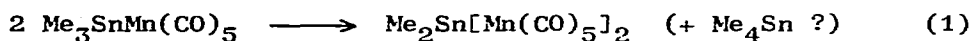
Massenspektren der Methylzinnverbindungen $\text{Me}_3\text{SnM}(\text{CO})_5$ (M = Mn: IIa, Molmasse 360; M = Re: IIb, Molmasse 492; Einlaßtemp. 20–25°C), berechnet für ^{120}Sn , ^{55}Mn und ^{187}Re . Relative Häufigkeit (%) bezogen auf alle Fragmente der betreffenden Verbindung mit den angegebenen Isotopen.

Fragment	IIa	IIb	Fragment	IIa	IIb
$\text{Me}_3\text{SnM}(\text{CO})_5$	2.58	2.88	$\text{SnM}(\text{CO})_5$	-	-
Me_3SnM	6.46	-	$\text{SnM}(\text{CO})_4$	-	4.81
Me_3Sn	17.16	0.48	$\text{SnM}(\text{CO})_3$	-	7.45
$\text{Me}_2\text{SnM}(\text{CO})_5$	7.75	30.29	$\text{SnM}(\text{CO})_2$	-	5.29
$\text{Me}_2\text{SnM}(\text{CO})_4$	5.90	8.41	$\text{SnM}(\text{CO})$	-	3.61
$\text{Me}_2\text{SnM}(\text{CO})_3$	3.87	3.13	SnM	4.24	1.92
$\text{Me}_2\text{SnM}(\text{CO})_2$	3.51	3.61	Sn	1.48	0.72
$\text{Me}_2\text{SnM}(\text{CO})$	1.85	-	$\text{M}(\text{CO})_5$	0.37	0.72
Me_2SnM	2.95	-	$\text{M}(\text{CO})_4$? ^a	0.48
Me_2Sn	0.74	0.10	$\text{M}(\text{CO})_3$	2.40	0.72
MeSnM	4.43	-	$\text{M}(\text{CO})_2$	1.29	0.24
MeSn	8.86	1.44	$\text{M}(\text{CO})$	2.95	0.10
$\text{CH}_2\text{SnM}(\text{CO})_5$	-	0.48	M	14.21	0.48
$\text{CH}_2\text{SnM}(\text{CO})_4$	-	6.49	CO	1.11	0.96
$\text{CH}_2\text{SnM}(\text{CO})_3$	-	6.25	MeM	5.72	-
$\text{CH}_2\text{SnM}(\text{CO})_2$	-	1.92	Me	0.18	0.24
$\text{CH}_2\text{SnM}(\text{CO})$	-	3.85			
CH_2SnM	-	2.88			

^a von Me_3Sn^+ überdeckt

In Tab. 10 werden die Massenspektren der Ausgangsverbindungen II(a,b) nach Fragmentierungsreihen geordnet und die relativen Häufigkeiten der einzelnen Bruchstücke verglichen. In beiden Fällen beginnt die Fragmentierung mit der Abspaltung einer Methylgruppe [15], die besonders für $M = \text{Re}$ (IIb) begünstigt ist. Wegen der schwächeren Sn-Mn-Bindung wird die direkte Dissoziation von IIa erleichtert wie der intensive Me_3Sn^+ -Peak beweist. Die höhere Stabilität der Sn-Re-Bindung zeigt sich weiterhin in der Bildung zahlreicher Dimetallfragmente. Spezifisch für Rhenium ist das Auftreten von $\text{CH}_2\text{SnRe}(\text{CO})_n$ -Einheiten, die anscheinend durch CH_4 -Abspaltung aus $\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_n$ -Fragmenten entstehen.

Die Massenspektren der Reaktionsprodukte VIIa und VIIIb zeigen keine einfache Beziehung zu den Muttersubstanzen II(a,b). Offenbar treten, durch die höhere Einlaßtemperatur (VIIa 50, VIIIb 70°C) bedingt, Sekundärreaktionen auf, die das erwartete Spektrum verfälschen. Im Massenspektrum von $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 1.5 \text{SO}_2$ (VIIa) (Tab. 11) sind keine höheren schwefelhaltigen Ionen zu beobachten, da das schwach gebundene SO_2 sehr leicht abgegeben wird. Der höchste Peak (m/e 540) zeigt, daß eine Disproportionierung stattgefunden haben muß:



Die bei den Trimethylzinnverbindungen II(a,b) festgestellte erhöhte Stabilität der Me_2Sn -Stufe ist auch hier zu erkennen. Sie bewirkt, daß die drei Fragmentierungswege A - C nebeneinander verlaufen, wobei $\text{Me}_2\text{SnMn}(\text{CO})_5^+$ (m/e 345) als intensivster Peak erscheint. Wie bei IIa fehlt die Zerfallsreihe der Monomethylstufe, $\text{MeSnMn}(\text{CO})_n$. Die Fragmente der $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Reihe sind sehr intensitätsschwach und kaum nachzuweisen.

Auch das Massenspektrum von VIIIb (Tab. 12) zeigt die bevorzugte Abspaltung einer Methylgruppe (hier CH_3 -S-Gruppe!) aus dem

TABELLE 11

Massenspektrum von VIIa (Einlaßtemp. 50°C, nur metallhaltige Fragmente, ^{120}Sn). Relative Intensitäten bezogen auf $\text{Me}_2\text{SnMn}(\text{CO})_5^+$ (m/e 345) = 100.

Fragment	m/e	Int.	Fragment	m/e	Int.
<u>Reihe A</u>			<u>Reihe B</u>		
$\text{Me}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_{10}$	540	2.3	$\text{Me}_2\text{SnMn}(\text{CO})_5$	345	100.0
$\text{Me}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_5$	400	12.2	$\text{Me}_2\text{SnMn}(\text{CO})_4$	317	14.5
$\text{Me}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_4$	372	4.6	$\text{Me}_2\text{SnMn}(\text{CO})_3$	289	8.4
$\text{Me}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_3$	344	? ^a	$\text{Me}_2\text{SnMn}(\text{CO})_2$	261	5.3
$\text{Me}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_2$	316	11.5	$\text{Me}_2\text{SnMn}(\text{CO})$	233	3.8
$\text{Me}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})$	288	13.7	Me_2SnMn	205	14.5
Me_2SnMn_2	260	29.0	MeSnMn	190	16.8
			SnMn	175	15.3
<u>Reihe C</u>			<u>Sonstige</u>		
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})_{10}$	525	7.6	Me_3Sn	165	3.1
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})_9$	497	11.5	Me_2Sn	150	0.5
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})_8$	469	10.7	MeSn	135	8.4
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})_7$	441	4.6	Sn	120	2.3
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})_6$	413	3.1	MeMn_2	125	7.6
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})_5$	385	3.8	Mn_2	110	32.8
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})_4$	357	3.8	MnCO	83	3.1
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})_3$	329	3.8	MeMn	70	6.8
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})_2$	301	3.1	Mn	55	21.4
$\text{MeSnMn}_2(\text{CO})$	273	2.3			
MeSnMn_2	245	9.2			
SnMn_2	230	11.5			

^a von $\text{Me}_2\text{SnMn}(\text{CO})_5^+$ (m/e 345) überlagert

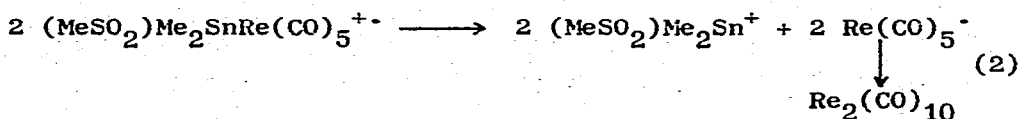
TABELLE 12

Massenspektrum von VIIIb (Einlaßtemp. 70°C, rel. Intensität bezogen auf m/e 541 = 100). Es sind nur metallhaltige Fragmente (^{187}Re , ^{120}Sn) mit Ausnahme der $\text{Re}(\text{CO})_n$ -Reihe (Überlagerung mit dem $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -Spektrum) verzeichnet.

Fragment	m/e	Int.	Fragment	m/e	Int.
$\text{Me}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5\text{SO}_2$	556	0.9	$\text{SnRe}(\text{CO})_4$	419	34.3
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_5\text{SO}_2$	541	100.0	$\text{SnRe}(\text{CO})_3$	391	56.5
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_4\text{SO}_2$	513	11.1	$\text{SnRe}(\text{CO})_2$	363	49.1
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_3\text{SO}_2$	485	50.0	$\text{SnRe}(\text{CO})$	335	38.9
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_2\text{SO}_2$	457	41.7	SnRe	307	17.6
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})\text{SO}_2$	429?	(38.9) ^a	Me_3SnSO_2	229	13.9
$\text{Me}_2\text{SnReSO}_2$	401?	(40.7) ^a	Me_2SnSO_2	214	8.3
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_5$	477	84.3	MeSnSO_2	199	16.7
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_4$	449	36.1	Me_2SnS	182	7.4
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_3$	421?	(16.7) ^a	MeSnS	167	18.5
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})_2$	393	22.2	Me_2Sn	150	4.6
$\text{Me}_2\text{SnRe}(\text{CO})$	365	22.2	MeSn	135	99.1
Me_2SnRe	337?	(21.3) ^a	Sn	120	51.9
$\text{CH}_2\text{SnRe}(\text{CO})_5$	461	12.0			
$\text{CH}_2\text{SnRe}(\text{CO})_4$	433	48.1			
$\text{CH}_2\text{SnRe}(\text{CO})_3$	405	57.4			
$\text{CH}_2\text{SnRe}(\text{CO})_2$	377	35.2			
$\text{CH}_2\text{SnRe}(\text{CO})$	349	46.3			
CH_2SnRe	321	35.2			

^a Überlagerung mit anderen Peaks

Molekülion $[M]^{+}$, so daß $(SO_2)Me_2SnRe(CO)_5^+$ (m/e 541) als intensivster Peak erscheint. Für eine SO_2 -Eliminierung findet sich kein Hinweis (vgl. [20]). Vom $[M - CH_3]^+$ -Ion ausgehend verlaufen SO_2 - und CO-Abspaltung parallel nebeneinander. Weiter findet man wie bei IIb die typischen Zerfallsreihen $CH_2SnRe(CO)_n$ und $SnRe(CO)_n$. Durch die größere thermische Beanspruchung (Einlaßtemperatur $70^\circ C$) tritt teilweise Dissoziation der Sn-Re-Bindung von VIIIb unter Rekombination zum sehr stabilen Rheniumcarbonyl auf:



Dadurch wird das Massenspektrum von der Fragmentierungsreihe des Dekacarbonyldirheniums überlagert, die lückenlos von $Re_2(CO)_{10}^{+}$ (m/e 654) bis Re_2^{+} (m/e 374) zu beobachten ist. Entsprechend erscheinen die Ionen der $Re(CO)_n$ -Reihe mit höherer relativer Intensität. Die bei der Dissoziation von VIIIb entstehende Zinnkomponente $(MeSO_2)Me_2Sn^+$ (m/e 229) liefert einen weiteren Beweis für die SO_2 -Einschiebung in die Sn-C-Bindung.

5. Schlußbetrachtung

Die Umsetzungen der (Organostannyl)pentacarbonylmetall-Verbindungen mit flüssigem Schwefeldioxid haben ergeben, daß die Reaktionsrichtung stark vom Metall abhängt. Carbonylrheniumderivate weisen eine kurzweilige Verschiebung der $\nu(C-O)$ -Frequenzen gegenüber analogen Manganverbindungen, d.h. geringere π -Rückbindung, auf. Dieser Effekt könnte auf einer Verstärkung der Sn-Re-Bindung durch bessere Überlappung der ausgedehnteren d-Orbitale des Rheniums mit den entsprechenden Zinn-Niveaus beruhen. Dadurch wird der Angriff des SO_2 -Moleküls an dieser Stelle erschwert. Es scheint sich vorwiegend um einen kinetischen Effekt zu handeln, da mit Halogenen [27] oder bei thermischer Belastung

(vgl. Massenspektrum von VIIIb) durchaus eine Spaltung der Zinn-Rhenium-Bindung erfolgen kann.

Abschließend läßt sich sagen, daß weder das Konzept der Wechselwirkung zwischen π -Orbitalen der aromatischen Reste in Phenylzinnerivaten mit d-Orbitalen des Übergangsmetalls [28] noch die Korrelation mit der Nukleophilie des Carbonylmetallat-Anions [27,28] eine befriedigende Erklärung des Reaktionsverhaltens gegen Schwefeldioxid wiedergibt. Auch rein sterische Faktoren wie die Größe des Übergangsmetallatoms und seine Fähigkeit zur Koordinationserweiterung, die zur Interpretation der Reaktionsgeschwindigkeit der Iodierung [27] herangezogen werden, sind hier nicht stichhaltig. Eine gewisse Bedeutung kommt der Lewis-Acidität des Schwefeldioxids zu, da mit Bortrifluorid und anderen Lewis-Säuren (vgl. [1]) ebenfalls Spaltung der Sn-C-Bindung in (Trimethylstannyl)pentacarbonylmangan [29] und Hexamethyldizinn [30] erfolgt. Zur Klärung des Mechanismus sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Experimentelle Angaben

Allgemeines

Die Ausgangsprodukte I(a,b), II(a,b) und IX wurden nach bekannten Literaturmethoden [2,4] durch Umsetzung der entsprechenden Organozinn-halogenide mit Natrium-pentacarbonylmetallat, $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M = Mn, Re), in Tetrahydrofuran (THF) dargestellt. Triphenylzinn-chlorid war ein Geschenk der Farbwerke Hoechst. Die Reaktionen mit flüssigem Schwefeldioxid wurden überwiegend im Einschlußrohr [1] durchgeführt. Da sich einige Reaktionsprodukte als luft- und feuchtigkeitsempfindlich erwiesen, wurde unter N_2 -Schutzgas aufgearbeitet. Die analytischen Daten der Hauptprodukte sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Verwendete Spektrometer und Meßgeräte

IR: IR 12 Beckman-Spektralphotometer

FIR: IFS 114 C Fourier-Spektrometer für fernes Infrarot, Firma Bruker Physik

NMR: A 60 A II-NMR-Spektrometer von Varian (60 MHz),

MX 90 Multikern-Spektrometer von Bruker (90 MHz)

MS: MAT 711 A Massenspektrometer, Firma Varian, Bremen
(70 eV, 200°C Quelltemperatur, Direkteinlaß)

ETA/TG: Thermowaage der Firma Netzsch, Modell 429

Molmassebestimmung: Dampfdruckosmometer der Firma Knauer

Umsetzungen von (Triphenylstannyl)pentacarbonylmangan

2 - 3 g (3.67 - 5.50 mmol) $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (Ia) werden bei der angegebenen Temperatur und Reaktionszeit (Tab. 1, 13) mit etwa 25 ml flüssigem SO_2 umgesetzt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Schwefeldioxids und gründlichem Evakuieren wird das Rohprodukt mit Ether aufgenommen, um die gebildeten etherunlöslichen Verbindungen von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt und Nebenprodukten abzutrennen. Der Rückstand wird mehrmals mit je 2 ml CH_2Cl_2 gewaschen und vom Filtrat getrennt weiterverarbeitet. Die löslichen Produkte (Va, VIa) können durch Säulenchromatographie (Cellulose "Avicel", Firma Merck) gereinigt werden. Die Säule wird mit n-Hexan gefüllt und die Substanz in THF gelöst eingebracht. Man eluiert dreimal mit je 25 ml n-Hexan, n-Hexan/THF-Gemisch (1:1) und THF oder Benzol. Die letzte Fraktion enthält die gewünschte Verbindung.

Bei langer Reaktionszeit oder erhöhter Temperatur entsteht überwiegend das lösliche VIa. Im CH_2Cl_2 -Rückstand verbleiben geringe Mengen Nebenprodukt.

Nebenprodukt, ber. für $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 3 \text{SO}_2$. Gef.: C, 32.69; H, 2.01; S, 11.50 %. $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_{11}\text{S}_3\text{MnSn}$ ber.: C, 37.47; H, 2.05; S, 13.05 %.

IR: 3073 m, 2125 sst, 2014 sst,br, 1482 m, 1450 m-st, 1436 m, 1200 sst,br, 1147 st, 1065 sst, 1000 st, 752 st, 738 st, 688 st, 645 sst, 620 st, 573 st, 464 m-st cm^{-1} (fest, KBr).

Thermogravimetrische Messung: VIa wurde unter N_2 -Atmosphäre mit einer Geschwindigkeit von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ von 25 auf 500°C aufgeheizt und die Massenänderung linear und differentiell registriert (Abszissenmaßstab: 1 cm = 8.47 mg).

Eingesetzte Menge: 80.9 mg (0.1097 mmol) $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 3 \text{SO}_2$ (VIa). Massenverlust im Bereich $60 - 138^\circ\text{C}$: 17.56 mg (0.2742 mmol) SO_2 , entsprechend 83.3 mol-% (bezogen auf 3 SO_2); Maximum bei 95°C . Massenverlust im Bereich $170 - 300^\circ\text{C}$: 21.18 mg (0.1086 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5$ (?), entsprechend 99.05 mol-%; Maximum bei 260°C .

Umsetzungen von (Trimethylstannyl)pentacarbonylmangan

a. 1 g (2.79 mmol) $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (IIa) werden bei -25°C 24 h mit 25 ml flüssigem SO_2 umgesetzt und das Reaktionsprodukt mit 10 ml Ether gewaschen. Als Rückstand bleibt gelbes, schwerlösliches VIIa (Tab. 13).

b. 0.7 g (1.95 mmol) IIa werden 24 h bei Raumtemperatur umgesetzt und das Kohprodukt mit 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen (vgl. [8]). Es entstehen etwa gleiche Mengen einer schwerlöslichen (A) und leichtlöslichen Fraktion (B), deren C,H,S-Werte sich nur wenig unterscheiden. Die genaue Zusammensetzung ist noch ungeklärt; Wiederholung der Umsetzung mit verkürzter Reaktionszeit (5 h) führt zum gleichen Ergebnis.

$\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 1.5 \text{SO}_2$ (M 454.88)

(A) Gef.: C, 18.45; H, 2.85; S, 8.46 %. (B) Gef.: C, 19.58; H, 1.84; S, 9.83 %. $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_8\text{S}_{1.5}\text{MnSn}$ ber.: C, 21.12; H, 2.00; S, 10.57%.

IR (fest, KBr):

(A) 1135 sch, 1100 st, 1058 s, 1017 m, br, 655 m, 638 m,br, 619 m, 550 st, 520 sch, 480 ss, 440 m, 410 m cm^{-1} .

(B) 1155 m-st, 1100 sch, 1040s, 965 st,br, 790 m,br, 640 sst,

617 st, 555 m, br, 513 ss, 438 m, 410 s-m cm^{-1} .

Umsetzungen von (Triphenylstannyl)pentacarbonylrhenium

0.4 - 0.8 g (0.59 - 1.18 mmol) $\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$ (Ib) wurden analog Ia umgesetzt und aufgearbeitet. Bei -25°C entsteht das farblose, etherunlösliche Primärprodukt IIIb bereits in reiner Form. Im Gegensatz zu IIIa wandelt sich IIIb in CH_2Cl_2 -Lösung erst nach 3 Tagen in das schwerlösliche IVb um; dabei erfolgt partielle Hydrolyse. Die Umlagerung läßt sich durch Erhitzen der trockenen Substanz auf 100°C im Hochvakuum (3 h) beschleunigen, verläuft aber nicht einheitlich.

Thermogravimetrische Messung: IIIb wurde mit einem Temperaturprogramm zunächst von 25 auf 150°C linear aufgeheizt, danach auf 90°C abgekühlt und erneut bis 200°C aufgeheizt (Geschwindigkeit: $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Eingesetzte Menge: 58.7 mg (0.048 mmol) $\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5 \cdot 2 \text{SO}_2$ (IIIb). Die Umwandlung erfolgt bis 150°C ohne Massenänderung; bei weiterer Temperaturerhöhung wird 1 mol SO_2 abgespalten. Massenverlust im Bereich $160 - 200^\circ\text{C}$: 3.56 mg (0.054 mmol) SO_2 , entsprechend 57.8 mol-% (bezogen auf 2 SO_2); Maximum bei 165°C .

Die Umsetzung von Ib bei Raumtemperatur liefert das CH_2Cl_2 -lösliche Vb, das wie VIa säulenchromatographisch gereinigt wird (Tab. 13). Als Nebenprodukt entstehen geringe Mengen einer unlöslichen, zinnhaltigen Verbindung mit uneinheitlicher Zusammensetzung (vgl. Umsetzung von IX).

Nebenprodukt, IR (fest, KBr): 3042 s, 2143 m, 2084 sch, 2017 sst, 1990 sch, 1476 s, 1448 ss, 1427 s-m, 1259 m, 1068 m-st, 1046 st, 994 sch, 965 sch, 940 m, br, 748 ss, 724 s-m, 688 s-m, 643 ss, 586 sch, 524 st, 440 s-m cm^{-1} .

Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts bei 60°C erfolgt analog, jedoch wird Vb in Benzol statt Dichlormethan gelöst, da sonst die Abtrennung des Nebenprodukts $\text{PhS}(\text{O})_2\text{Re}(\text{CO})_5$ nicht gelingt.

Pentacarbonyl(phenylsulfinato-S)-rhenium(I) (M 467.42). Gef.: C, 24.72; H, 1.28; S, 7.44 %. $C_{11}H_5O_7SRe$ ber.: C, 28.26; H, 1.08; S, 6.85 %.

IR (fest, KBr): 1478 m, 1446 st, 1264 m, br, 1198 sst, 1099 sst, 1045 sst, 1020 sch, 999 sch, 810 s, br, 755 st, 732 s, 705 st, 690 st, 655 ss, 579 sst, 527 sch, 488 ss, 454 ss, 425 ss cm^{-1} .

IR (Lsg. in $CHCl_3$), $\nu(C-O)$ -Frequenzen: 2156 s-m (A_1, e), 2094 s (B_1), 2055 sst (E), 2035 sch (A_1, a) cm^{-1} .

MS: m/e 468 $PhSO_2Re(CO)_5^{+}$, 440 $PhSO_2Re(CO)_4^{+}$, 412 $PhSO_2Re(CO)_3^{+}$, 404 $PhRe(CO)_5^{+}$, 391 $Re(CO)_5SO_2^{+}$, 384 $PhSO_2Re(CO)_2^{+}$, 376 $PhRe(CO)_4^{+}$, 356 $PhSO_2ReCO^{+}$, 348 $PhRe(CO)_3^{+}$, 327 $Re(CO)_5^{+}$, 320 $PhRe(CO)_2^{+}$, 299 $Re(CO)_4^{+}$, 292 $PhReCO^{+}$, 271 $Re(CO)_3^{+}$, 264 $PhRe^{+}$, 243 $Re(CO)_2^{+}$, 215 $ReCO^{+}$, 187 Re^{+} , 141 $PhSO_2^{+}$, 125 $PhSO^{+}$, 109 PhS^{+} , 77 Ph^{+} , 64 SO_2^{+} , 28 CO^{+} .

Umsetzungen von (Trimethylstannyl)pentacarbonylrhenium

Die Umsetzungen bei -25 und $+20^\circ C$ verlaufen gleich. Das Rohprodukt wird mit n-Hexan aufgenommen und gründlich gewaschen. Als Rückstand hinterbleibt reines VIIb (Tab. 13). Die Umsetzung bei $60^\circ C$ führt zu unkontrollierter Zersetzung und wurde nicht weiter untersucht. Die temperaturabhängigen NMR-Messungen in flüssigem SO_2 wurden in einem zugeschmolzenen, starkwandigen Röhrchen durchgeführt.

Umsetzungen von (Diphenylstannyl)bis(pentacarbonylmangan)

Die Umsetzung von IX wurde analog Ia ausgeführt. Bei Raumtemperatur erhält man das Ausgangsprodukt unverändert zurück. Erst bei $60^\circ C/4d$ entsteht in hoher Ausbeute das CH_2Cl_2 -lösliche Triinsertionsprodukt X (Tab. 13). Außerdem bilden sich geringe Mengen eines schwerlöslichen, zinnfreien Nebenprodukts der annähernden Zusammensetzung $Mn_4(CO)_{11} \cdot SO_2$.

$Mn_4(CO)_{11}SO_2$ (M 591.93) Gef.: C, 20.42; H, 0.22; S, 6.37 %.

(Fortsetzung s. S. 260)

TABELLE 13

Analytische Daten der Reaktionsprodukte von (Organostannyl)pentacarbonylmetallderivaten, $K_3SnM(CO)_5$ (M = Mn, R = Ph: Ia, k = Me: IIa; N = Re, k = Me: IIb), sowie $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2$ (IX) in flüssigem Schwefeldioxid (Molmassen osmometrisch in $CHCl_3$).

Ausgangs- verb.	Temp. (°C)	Zeit (h)	Produkte	Ausb. Molmasse, (%) gef. (ber.)	Analysen, gef. (ber.) (%) C H S Mn
Ia	-25	24	$Ph_3SnMn(CO)_5 \cdot 2 SO_2$ (IVa)	4 - (673.13)	41.24 2.09 9.24 (41.04) (2.24) (9.52)
	20	5	$Ph_3SnMn(CO)_5 \cdot 2 SO_2$ (IIIa) ^a ~25	-	- - -
	20	24	$Ph_3SnMn(CO)_5 \cdot 2 SO_2$ (IVa)	8 - (673.13)	59.43 2.39 10.12 7.89 (41.04) (2.24) (9.52) (8.16)
			$Ph_3SnMn(CO)_5 \cdot 2 SO_2$ (Va)	65 666 (673.13)	59.46 2.29 9.30 8.24 (41.04) (2.24) (9.52) (8.16)
	20	96	$Ph_3SnMn(CO)_5 \cdot 3 SO_2$ (VIa)	95 826 (737.19)	36.16 2.46 12.70 (57.47) (2.05) (13.05)
	60	24	$Ph_3SnMn(CO)_5 \cdot 3 SO_2$ (VIa)	100 - (757.19)	52.54 ^b 1.76 12.86 7.10 (57.47) (2.05) (13.05) (7.45)

IIa	-25	24	$\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 1.5\text{SO}_2$ (VIIa)	85	-	21.35	2.04	10.16
					(454.88)	(21.12)	(1.99)	(10.57)
Ib	-25	24	$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 2\text{SO}_2$ (IIIb)	52	-	34.54	1.88	8.05
					(804.36)	(34.54)	(1.88)	(7.97)
			$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 2\text{SO}_2$ (IVb) ^c		-	37.55 ^b	1.67	8.67
					(804.36)	(34.54)	(1.88)	(7.97)
Ib	20	24	$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 3\text{SO}_2$ (VIb)	61	976	31.56	2.00	11.07
					(868.43)	(31.81)	(1.74)	(11.08)
	60	24	$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot 3\text{SO}_2$ (VIIb)	95	-	30.97	1.84	10.55
					(868.43)	(31.81)	(1.74)	(11.08)
IIb	-25	24	$\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot \text{SO}_2$ (VIIIb)	60	-	16.87	2.16	6.07
					(554.11)	(17.34)	(1.64)	(5.78)
	20	24	$\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5 \cdot \text{SO}_2$ (VIIIb)	74	-	18.83	1.94	6.48
					(554.11)	(17.34)	(1.64)	(5.78)
IX	60	96	$\text{Ph}_2\text{Sn[Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot 3\text{SO}_2$ (X)	93	-	32.56	1.53	10.87
					(855.07)	(30.91)	(1.18)	(11.25)

^a nicht analysenrein erhältlich ^b durch Zersetzungsprodukte verunreinigt

^c Umlagerungsprodukt von IIIb (20°C/3d in CH_2Cl_2 -Lösung)

$C_{11}O_{15}Sm_4$ ber.: C, 22.32; S, 5.42 %.

lk. (fest, KBr): 2010 sst, 2000 sst, 1980 sst, 1260 m, 1064 st, 1043 st, 965 m-st, 916 m-st, 642 sst, 458 m-st cm^{-1} .

MS: m/e 328 $Mn_4(CO)_{11}^{+}$, 476 $Mn_4(CO)_8S^{+}$, 390 $Mn_2(CO)_{10}^{+}$, 362 $Mn_2(CO)_9^{+}$, 250 $Mn_2(CO)_5^{+}$, 222 $Mn_2(CO)_4^{+}$, 195 $Mn(CO)_5^{+}$, 166 $Mn_2(CO)_2^{+}$, 158 Mn_2CO^{+} , 110 Mn_2^{+} , 83 $MnCO^{+}$, 64 SO_2^{+} , 55 Mn^{+} , 52 S^{+} .

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie unterstützt, denen wir sehr zu Dank verpflichtet sind. Ebenso gilt unser Dank Herrn Dr. H.-U. Siehl vom Institut für Organische Chemie für die Aufnahme der Tieftemperatur-NMR-Spektren und Herrn Dr. K.-P. Zeller für die Diskussion der Massenspektren.

Literatur

- 1 U.Kunze und L.Steinmann, J. Organometal. Chem., 150 (1978) 39.
- 2 R.D.Gorsich, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 2486.
- 3 W.Jetz, P.B.Simons, J.A.J.Thompson und W.A.G.Graham, Inorg. Chem., 5 (1966) 2217.
- 4 J.A.J.Thompson und W.A.G.Graham, Inorg. Chem., 6 (1967) 1365.
- 5 R.C.Edmondson und M.J.Newlands, Chem. Commun., (1968) 1219.
- 6 R.C.Edmondson, D.S.Field und M.J.Newlands, Can. J. Chem., 49 (1971) 618.
- 7 R.E.J.Bichler und H.C.Clark, J. Organometal. Chem., 25 (1970) 427.
- 8 N.A.D.Carey und H.C.Clark, Can. J. Chem., 46 (1968) 645.
- 8a U.Kunze und S. Budhi Sastrawan, in Vorbereitung.
- 9 D.S.Field und M.J.Newlands, J. Organometal. Chem., 27 (1971) 221.
- 10 P.E.Jaitner und K.E.Schwarzahns, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 705.

- 11 G.Vitzthum und E.Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315; *Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 315.
- 12 E.Lindner, U.Kunze, G.Vitzthum, G.Ritter und A.Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 131.
- 13 E.Lindner, U.Kunze und J.Koola, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 59.
- 14 N.Flitercroft, D.k.Huggins und H.D.Kaesz, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1123.
- 15 R.A.Burnham und S.K.Stobart, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1269.
- 16 J.K.May, W.k.McWhinnie und k.C.Poller, *Spectrochim. Acta A*, 27 (1971) 969.
- 17 N.A.D.Carey und H.C.Clark, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 94.
- 18 E.Lindner und U.Kunze, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7 (1971) 575.
- 19 E.Lindner und U.Kunze, *Rev. Si, Ge, Sn and Pb Compounds*, 1 (1972) 35.
- 20 E.Lindner, U.Kunze, G.Ritter und A.Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 21 J.R.Holmes und H.D.Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3905.
- 22 E.V.van den Berghe und G.P.van der Kelen, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 479.
- 23 T.L.Brown und G.L.Morgan, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 736.
- 24 *Handbook of Chemistry and Physics*, Herausg. R.C.Weast, 53. Aufl. 1972-73, S. B-245, The Chemical Rubber Co., Cleveland (Ohio).
- 25 H.C.Clark und A.T.Rake, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 159.
- 26 J.D.Koola und U.Kunze, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 325.
- 27 J.R.Chipperfield, A.C.Hayter und D.E.Webster, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 185.
- 28 R.E.J.Bichler, H.C.Clark, B.K.Hunter und A.T.Rake, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 367.
- 29 M.R.Booth, D.J.Cardin, N.A.D.Carey, H.C.Clark und B.k.Sreenathan, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 171.
- 30 A.B.Burg und J.R.Spielman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2667.