

UNTERSUCHUNGEN ZUR OXIDATION DES DISCHWEFEL-LIGANDEN IN $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (M = Mn, Re) *

M. HERBERHOLD* und B. SCHMIDKONZ

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 23. Dezember 1985)

Summary

The halfsandwich compounds $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (M = Mn or Re) are oxidized by 3-chloro-perbenzoic acid at the disulfur ligand to give disulfur monoxide complexes, $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ **. Further oxidation leads to $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}_2$. A comparison of the carbonyl stretching frequencies, $\nu(\text{CO})$, and derived force constants, $k(\text{CO})$, indicates that sulfur-containing ligands (S_2 , SO, SO_2 , S_2O , S_2O_2) are stronger electron-withdrawing groups than the ligand carbon monoxide, CO. The acceptor capacity increases in the order $\text{S}_2 < \text{S}_2\text{O} < \text{S}_2\text{O}_2$.

Zusammenfassung

Die Halbsandwich-Verbindungen $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (M = Mn oder Re) werden durch 3-Chlor-perbenzoesäure am Dischwefel-Liganden zu Dischwefelmonoxid-Komplexen $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ oxidiert **. Die weitere Oxidation führt zu $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}_2$ (5a, b). Ein Vergleich der Valenzfrequenzen, $\nu(\text{CO})$, und der daraus abgeleiteten Valenzkraftkonstanten, $k(\text{CO})$, lässt erkennen, dass schwefelhaltige Liganden (S_2 , SO, SO_2 , S_2O , S_2O_2) stärker elektronenabziehende Gruppen sind als der Ligand Kohlenmonoxid, CO. Die Akzeptorwirkung nimmt in der Reihenfolge $\text{S}_2 < \text{S}_2\text{O} < \text{S}_2\text{O}_2$ zu.

Einleitung

Die Oxidation von Schwefel-Liganden eröffnet die Möglichkeit, reaktive kleine Moleküle wie SO, S_2O und S_2O_2 in der schützenden Koordinationssphäre von

* Herrn Professor Dr. Erwin Weiss, Hamburg, zu seinem 60. Geburtstag am 9. Juli 1986 gewidmet.

** Abkürzungen: Cp = η^5 -cyclopentadienyl, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; Cp^* = η^5 -pentamethylcyclopentadienyl, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; diphos = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$.

Übergangsmetallkomplexen zu erzeugen. So wurden SO-verbrückte Mehrkernkomplexe wie $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu_2\text{-SO})$ [1], $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SO})$ [2,3] und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2](\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SO})$ [2] durch Oxidation mit Luft [1] oder 3-Chlor-perbenzoesäure [2,3] aus den entsprechenden schwefelverbrückten Vorläufer-Komplexen erhalten. Für die beiden erstgenannten Komplexe liegen Röntgenstrukturanalysen vor [4,5].

Die analoge Oxidation von S_2 -Komplexen führt zur Bildung des S_2O -Liganden. Einkernige S_2O -Komplexe wie $[\text{Ir}(\text{diphos})_2(\text{S}_2\text{O})]^+$ [2,6], $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2\text{O})\text{Cl}$ [2] und $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ [7] wurden durch Luftoxidation [7] oder mit Hilfe von Natriumperiodat [6] bzw. 3-Chlor-perbenzoesäure [2] dargestellt. Auch die zweiker-nige, S_2O -verbrückte Verbindung $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{O})(\text{S}_2\text{C-NEt}_2)_2]_2$ [8] entstand durch Oxidation eines schwefelhaltigen Primärkomplexes mit Luftsauerstoff.

Für die direkte oxidative Bildung eines S_2O_2 -Liganden gab es bisher nur ein Beispiel, die zuerst 1975 von Schmid und Ritter [9] beschriebene und 1984 von Rauchfuss und Mitarb. [2] erneut untersuchte Oxidation des Kations $[\text{Ir}(\text{diphos})_2(\text{S}_2)]^+$ mit Periodat [6,9] bzw. 3-Chlor-perbenzoesäure [2]. Die Geometrie des Kations im S_2O_2 -haltigen Salz $[\text{Ir}(\text{diphos})_2(\text{S}_2\text{O}_2)]\text{Cl}$ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt [9]. Das Salz $[\text{Ir}(\text{diphos})_2(\text{S}_2\text{O}_2)]\text{PF}_6$ [2] entstand nur in Form eines (von drei möglichen) Diastereomeren [2].

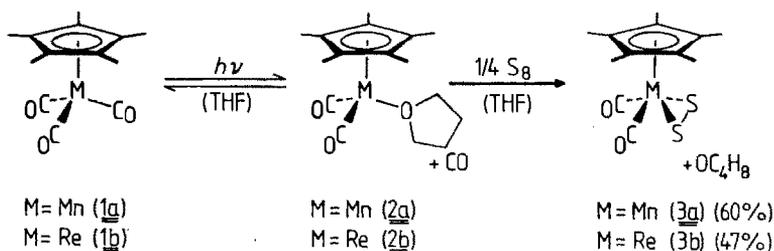
Wir haben die Oxidation der Halbsandwich-Komplexe $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re) mit 3-Chlor-perbenzoesäure untersucht und berichten im folgenden über die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Dischwefelmonoxid-Komplexe $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ sowie über deren weitere Oxidation zu $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}_2$. Über den Mangankomplex $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ und seine Molekülstruktur liegt eine Kurzmittteilung [7] vor.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Charakterisierung der Komplexe

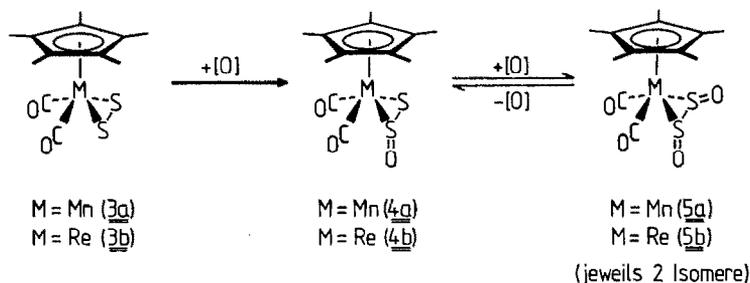
Durch Photolyse der Halbsandwich-Verbindungen $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**1a**), Re (**1b**)) in Tetrahydrofuran-Lösung (THF) lassen sich unter CO-Abspaltung die reaktiven 16-Elektronen-Komplexfragmente $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2]$ erhalten, die durch das Donorsolvens intermediär stabilisiert werden. Die Lösungen der THF-Komplexe $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**2a**) (vgl. Lit. 10–12), Re (**2b**) (vgl. Lit. 12–14)) reagieren mit überschüssigem Schwefel unter Bildung der Dischwefel-Komplexe $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3a**, **b**); im Falle des Mangans entstehen auch merkliche Mengen der Zweikernkomplexe $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ und $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S}_2)$.

Unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen ergibt der unsubstituierte Halbsandwich-Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ausschliesslich die grünen Zweikernkomplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_n$ ($n = 1, 2$) [15]; der einkernige Dischwefel-Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{S}_2$ ist bisher nicht bekannt. Bei Verwendung von $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ wurde ein Gemisch von Ein- und Zweikernkomplexen isoliert [16,17], das auch den röntgenographisch charakterisierten [16] Dischwefel-Komplex $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$ enthält. Im Falle der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3$ (**1a**, **b**) ist jedoch der einkernige Dischwefel-Komplex $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3a**, **b**) das dominierende Produkt.



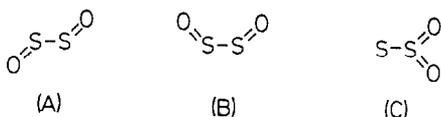
Für $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3b**) liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [18], nach der der S_2 -Ligand – wie im entsprechenden $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$ [16] – seitlich an das Metall koordiniert ist. Die Geometrie des ReS_2 -Dreiringes ist in beiden Verbindungen ähnlich ($\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3b**): $\text{Re}-\text{S}$ 241.9(3) und 242.1(3) pm, $\text{S}-\text{S}$ 202.3(6) pm, $\angle \text{SReS}$ 49.4(1)°; $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$ [16]: $\text{Re}-\text{S}$ 241.0(2) pm, $\text{S}-\text{S}$ 199.6(5) pm, $\angle \text{SReS}$ 48.9(2)°). Da der $\text{S}-\text{S}$ -Abstand zwischen den charakteristischen Werten für die $\text{S}=\text{S}$ -Doppelbindung in freiem Dischwefel, S_2 (189 pm), und die $\text{S}-\text{S}$ -Einfachbindung in Cyclooctaschwefel, S_8 (206 pm), gefunden wird [19], kann der S_2 -Ligand als koordiniertes Heteroolefin aufgefasst werden, dessen Doppelbindung durch die η^2 -Koordination an das Metall aufgeweitet ist [16].

Die Dischwefel-Komplexe **3a, b** lassen sich mit der stöchiometrischen Menge an 3-Chlor-perbenzoesäure glatt zu den entsprechenden Dischwefelmonoxid-Komplexen $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ (**4a, b**) oxidieren. Im Gegensatz zu $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3b**), das in Lösung (THF) luftbeständig ist, wird $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3a**) schon durch Einblasen von Luft in die THF-Lösung in **4a** übergeführt [7]; wegen der nachfolgenden oxidativen Zersetzung von **4a** ist die Oxidation mit Persäure jedoch vorzuziehen. Komplex **4a** wurde röntgenographisch charakterisiert [7]; das Sauerstoffatom des S_2O -Liganden ist vom Cp^* -Ring abgewandt. Das Schwefelatom im Zentrum des S_2O -Liganden ist pyramidal konfiguriert, und es wären daher zwei isomere Formen denkbar. Die IR- und ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren von **4a, b** (Tabelle 1) geben aber keinen eindeutigen Hinweis, dass mehr als eine Sorte von Molekülen in der Lösung vorliegt. Allerdings lässt sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des analog entstehenden Cyclopentadienylrhodium-Komplexes $\text{CpRh}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ [20] beim Abkühlen eine temperaturabhängige Aufspaltung der Cp-Ring-Signale beobachten; bei Raumtemperatur ist die gegenseitige Umwandlung der beiden Formen (durch Inversion am zentralen Schwefel oder Rotation des S_2O -Liganden) offenbar schon so schnell, dass nur noch das gemittelte Signal auftritt. Die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger(T_c)$ dieser Umwandlung (bei der Koaleszenztemperatur T_c) errechnet sich zu ca. 57 kJ mol $^{-1}$. - Die IR-Feststoffspektren (KBr) von **4a, b** zeigen im Bereich der $\nu(\text{SO})$ -Schwingungen zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} neben der erwarteten sehr starken $\nu(\text{SO})$ -Absorption bei ca. 1055 cm^{-1} eine schwächere Bande bei ca. 1025 cm^{-1} , die noch nicht gedeutet werden kann.



Die weitere Oxidation der S_2O -Komplexe **4a, b** mit 3-Chlor-perbenzoesäure in THF-Lösung führt zu offenbar einkernigen Verbindungen **5a, b**, die einen S_2O_2 -Liganden enthalten. Im Falle von $Cp^*Mn(CO)_2S_2O_2$ (**5a**) ist die Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert. Allerdings verlieren die S_2O_2 -Komplexe leicht ein Sauerstoffatom und gehen unter der Einwirkung von Licht oder Wärme wieder in die entsprechenden S_2O -Komplexe **4a, b** über. Diese Reaktion verläuft bei **5b** leichter als bei **5a**, und die Umwandlung von **5b** in **4b** kann bei Raumtemperatur im $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums gut beobachtet werden. Es gelang bisher nicht, **5b** in reiner Form zu isolieren. Das Massenspektrum von $Cp^*Mn(CO)_2S_2O_2$ (**5a**) enthält kein Molekülion; als schwerstes Fragmentation tritt $[M - 16]^+$ auf, das der Zusammensetzung **4a** entspricht. Das Massenspektrum von **5a** unterscheidet sich jedoch von dem von **4a** darin, dass die SO-haltigen Bruchstücke $[Cp^*Mn(CO)_2SO]^+$ bzw. $[Cp^*MnSO]^+$ bei **5a** mit wesentlich höherer Intensität auftreten.

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **5a, b** zeigen jeweils die Anwesenheit von zwei Cp^* -Ringern an (Tabelle 1); demnach liegen in Lösung zwei Isomere (in unterschiedlicher Konzentration) vor. Die Addition eines weiteren Sauerstoffatoms an einen S_2O -Liganden kann prinzipiell zu drei Typen von S_2O_2 -Liganden (A–C) führen:



Die “*trans*-Form” (A) wurde beim einzigen bisher bekannten S_2O_2 -Komplex, $[Ir(diphos)_2(S_2O_2)]Cl$, röntgenographisch nachgewiesen [9]. Während die Salze des $[Ir(diphos)_2(S_2O_2)]^+$ -Kations im IR-Spektrum im Bereich zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} zwei sehr starke $\nu(SO)$ -Absorptionen zeigen ($[Ir(diphos)_2(S_2O_2)]Cl$ 1038 und 1026 (Nujol) [9], $[Ir(diphos)_2(S_2O_2)]PF_6$ 1045 und 1019 (Nujol) [2]), ist das Muster der $\nu(SO)$ -Absorptionen in **5a, b** (Tabelle 1) komplizierter und mit der Anwesenheit isomerer Formen auch im Feststoff (KBr) vereinbar. Allerdings wäre für die unsymmetrische “Thio-schwefeltrioxid”-Form (C) wie beim SO_2 -Komplex $Cp^*Mn(CO)_2SO_2$ (**6a**) (Tabelle 1) eine viel stärkere Aufspaltung der $\nu(SO)$ -Banden zu erwarten. Es wird daher angenommen, dass die beiden sich in den NMR-Spektren von **5a, b** manifestierenden Isomeren den S_2O_2 -Liganden in der *trans*- oder der *cis*-Form (A bzw. B) enthalten.

Vergleich der Akzeptorfähigkeit schwefelhaltiger Liganden

Die hier untersuchten Neutralkomplexe des Typs $Cp^*M(CO)_2L$ ($M = Mn, Re$; $L = S_2, S_2O, S_2O_2$) bieten die Möglichkeit, mit Hilfe ihrer CO-Valenzfrequenzen $\nu(CO)$ oder der daraus berechneten Kraftkonstanten $k(CO)$ Aussagen über die Donor/Akzeptor-Eigenschaften des Liganden L zu machen. In Fig. 1 sind die Kraftkonstanten, $k(CO)$, in Abhängigkeit vom Metall und vom Liganden L zusammengestellt. Es wurden auch analoge Komplexe mit unsubstituiertem Cp-Ringliganden in den Vergleich miteinbezogen.

Die Reihe der $[Cp^*Mn(CO)_2]$ -Komplexe wurde um zwei zusätzliche Verbindungen mit Schwefeloxid-Liganden, $Cp^*Mn(CO)_2SO_2$ (**6a**) und $[Cp^*Mn(CO)_2]_2SO$ (**7a**), erweitert. Beide Komplexe waren bisher nicht beschrieben worden, aber in beiden Fällen liegt für den entsprechenden Komplex mit unsubstituiertem Cp-

TABELLE 1
SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE

Komplex	Farbe	Infrarot		$\nu(\text{SO})^c$ ($\nu(\text{SS})$) ^c (cm^{-1})	¹ H-NMR ^d		¹³ C-NMR ^d		MS ^e <i>m/e</i>
		$\nu(\text{CO})^a$ (cm^{-1})	$k(\text{CO})^b$ (N cm^{-1})		$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (ppm)	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (ppm)	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (ppm)	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (ppm)	
$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1a)	gelb	2004, 1917	15.30	—	1.85	10.2	95.4	274(M^+)	
$\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ (1b)	farblos	2008, 1912	15.27	—	2.14	10.7	98.4	306(M^+)	
$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (3a)	braun	1997, 1950	15.73	—	1.76	9.8	102.0	310(M^+)	
$\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (3b)	braunrot	1997, 1925	15.53	(551 m)	2.00	10.3	103.6	442(M^+)	
$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ (4a)	rot	2004, 1955	15.83	(531 m)	1.71	9.3	100.9	326(M^+)	
$\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ (4b)	orange	2004, 1935	15.67	1053s, 1023w 1056s, 1027m	1.95	9.9	102.9	458(M^+)	
$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}_2$ (5a)	orange-gelb	2013, 1967	15.99	1071s, 1052w 1022s	1.89/1.75	9.7/9.0	103.0/100.1	326 ($M-16$) ⁺	
$\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}_2$ (5b)	gelb	2018, 1961	15.99	1070m, 1053m, 1020s	2.14/1.99				
$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SO}_2$ (6a)	orange	1999, 1948	15.73	1256s, 1089s	1.88	9.9	99.8	310(M^+)	
$[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$ (7a)	violett	1986ss, 1936ss, 1918w, 1901w	(15.53)	1031s	1.75	9.9	97.8	540(M^+)	

^a THF-Lösung. ^b Berechnet nach Lit. 28. ^c KBr. ^d CDCl_3 -Lösung, 0°C. ^e Masse des schwersten Ions, bez. auf ⁵⁵Mn und ¹⁸⁷Re.

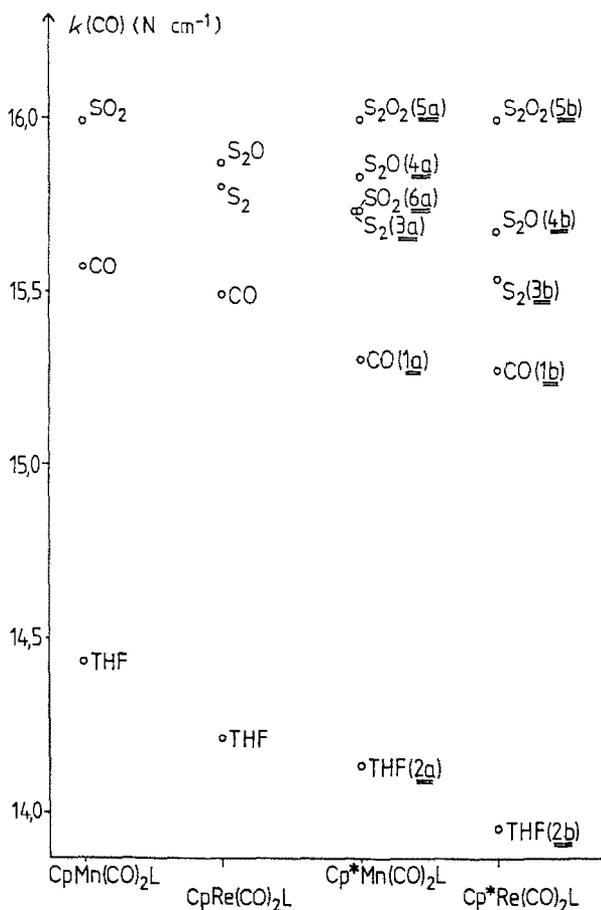
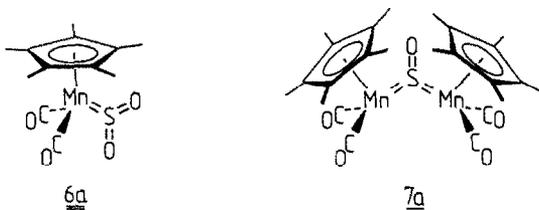


Fig. 1. Kraftkonstanten, $k(\text{CO})$, der Komplexe $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{L}$ und $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{L}$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}$) in Abhängigkeit vom Liganden L .

Ringliganden eine Röntgenstrukturanalyse vor. Die Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen **6a** und **7a** sollten analog gebaut sein [21].



Der Schwefeldioxid-Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SO}_2$ [22] enthält einen über Schwefel η^1 -gebundenen SO_2 -Liganden mit trigonal-planar koordiniertem Schwefel. Die SO_2 -Ebene steht senkrecht zur Cp-Ringebene. Der zweikernige Schwefelmonoxid-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{SO})$ [4] enthält eine SO -Brücke, die nur über Schwefel an die beiden $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragmente gebunden ist; wiederum ist der Schwefel trigonal-

planar konfiguriert. Die kurzen Mangan-Schwefel-Abstände in $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SO}_2$ (203.7(5) pm [22]) und in $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$ (212.6(2) und 212.1(2) pm [4]) rechtfertigen die Formulierung von Mn=S-Doppelbindungen. Lorenz und Mitarb. haben darauf hingewiesen [4], dass der schrittweise Ersatz von Sauerstoffatomen in SO_3 durch $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Reste im Sinne der Isolobal-Analogie [23] zu einer Reihe des Typs $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_{3-n}\text{SO}_n$ ($n = 3$ bis 0) führt; das Endglied ($n = 0$) ist allerdings bisher nur in Form des analogen Tellurkomplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_3\text{Te}$ [24] bekannt.

Die in Tabelle 1 und in Fig. 1 zusammengestellten Kraftkonstanten $k(\text{CO})$ können als relatives Mass für die Akzeptorfähigkeit der schwefelhaltigen Liganden angesehen werden. Der Ersatz eines CO-Liganden in $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($M = \text{Mn, Re}$) oder $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3$ ($M = \text{Mn}$ (**1a**), Re (**1b**)) durch den starken Donor Tetrahydrofuran bewirkt eine Erhöhung der Ladungsdichte im Fragment $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2]$, die in einer verstärkten Rückbindung vom Metall zu den beiden verbleibenden CO-Liganden und damit in einem Absinken der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen und der zugehörigen Kraftkonstante $k(\text{CO})$ zum Ausdruck kommt. Dagegen wird bei der Anlagerung schwefelhaltiger Moleküle an die koordinativ ungesättigten 16-Elektronen-Fragmente stets ein Anstieg der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen und damit der Kraftkonstante $k(\text{CO})$ beobachtet. Eine qualitative Betrachtung der $k(\text{CO})$ -Werte führt zu zwei Schlussfolgerungen:

- (1) Sämtliche schwefelhaltigen Liganden übertreffen den Standard-Akzeptorliganden CO in der Fähigkeit, Ladung von einem Fragment des Typs $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2]$ abziehen, sie sind also alle relativ zu CO bessere Akzeptorliganden. Dies steht in Einklang mit früheren Untersuchungen an ähnlichen Halbsandwich-Komplexen, die die Liganden CS und CS_2 [25] bzw. S_2 und Se_2 [16] enthielten.
- (2) Die Akzeptorfähigkeit gegenüber einem Komplexfragment $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2]$ steigt erwartungsgemäss mit zunehmender Oxidationszahl des Schwefels in der Reihe $\text{S}_2 < \text{S}_2\text{O} < \text{S}_2\text{O}_2$ an (vgl. **3a-5a**, **3b-5b**); dies scheint für seitlich gebundene Schwefel-Liganden typisch zu sein. Dagegen hat die Oxidation der Schwefelbrücke in $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}$ ($\nu(\text{CO})$ 1984ss, 1929ss, 1920w und 1893w in THF) zu $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$ (**7a**, $\nu(\text{CO})$ 1986ss, 1936ss, 1918w und 1901w in THF) fast keinen Einfluss auf die CO-Valenzfrequenzen der $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Reste.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Schutzgas (N_2) durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und wurden vor Gebrauch im N_2 -Strom destilliert (THF, Diethylether und Pentan über Na/K-Legierung, Dichlormethan über P_4O_{10} , Aceton über CaH_2).

Die Pentamethylcyclopentadienyl-Halbsandwich-Komplexe $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1a**) [11] und $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ (**1b**) [26] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Zur Photolyse von **1a** bzw. **1b** in THF-Lösung wurde ein Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 700 (Quarzlampen-Gesellschaft Hanau GmbH) verwendet. Während **1a** (in Durangefässen) vollständig zu $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**2a**) [10-12] umgesetzt wurde, konnte **1b** (in Quarzgefässen) nur zu etwa 60% in $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**2b**) [12-14] umgewandelt werden; längere Bestrahlung führte vermehrt zu braunen Zersetzungsprodukten [vgl. 27].

$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3a**)

Eine Lösung von 430 mg (1.57 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1a**) in 200 ml THF wurde 3

h photolysiert und dann zu einer Lösung von 800 mg (25 mmol) Schwefel in 100 ml THF zugegeben. Es wurde 1 h gerührt und anschliessend zur Trockne gebracht. Zur Abtrennung vom nicht umgesetzten Schwefel wurde der braune Rückstand zweimal mit je 30 ml Aceton extrahiert; die **3a** enthaltende Acetonlösung wurde über eine mit Na_2SO_4 bedeckte Fritte filtriert und wieder zur Trockne gebracht. Das Rohprodukt (**3a**) wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst und auf eine mit Kieselgel/Pentan (Grace CCR 60) gefüllte Chromatographiersäule (20×1.5 cm) gegeben. Mit Pentan wurden Reste von **1a** und Schwefel ausgewaschen. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) liess sich eine grüne Zone eluieren, die die Zweikernkomplexe $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}$ und $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_2$ enthielt. Anschliessend wurde **3a** mit CH_2Cl_2 als braune Zone ausgewaschen.

Braune Kristalle, Ausbeute 300 mg (60%). (Gef.: C, 45.75; H, 4.93; Mn, 17.7; O, 11.7; S, 20.3; Molmasse 310 (massenspektr.). $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{MnO}_2\text{S}_2$ (310.32) ber.: C, 46.45; H, 4.87; Mn, 17.70; O, 10.31; S, 20.66%).

$\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3b**)

500 mg (1.2 mmol) $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ wurden in 200 ml THF gelöst, und die Lösung wurde 8 h photolysiert. Die gelbbraune Photolyselösung wurde mit 250 mg (7.8 mmol) Schwefelblüte versetzt, 12 h (über Nacht) bei Raumtemperatur gerührt und zur Trockne gebracht. Das Rohprodukt wurde – ähnlich wie bei **3a** – durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Grace CCR 60) gereinigt. Die zunächst mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) eluierte grüne Zone enthielt hauptsächlich nicht umgesetzten Schwefel. Das Produkt **3b** wurde mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2/1) als braunrote Zone ausgewaschen.

Braunrote Kristalle, Ausbeute 250 mg (47%). Es wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [18].

$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ (**4a**)

Der S_2O -Komplex **4a** kann, wie beschrieben [7], durch Oxidation von **3a** mit Luftsauerstoff in THF-Lösung erhalten werden. Schonender und mit besseren Ausbeuten verläuft die stöchiometrische Oxidation von **3a** mit 3-Chlorperbenzoesäure*. Dazu wurde eine Lösung von 210 mg (1.06 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure (Merck, 85-prozentig) in 30 ml THF in einem Ethanol/Trockeneis-Bad auf -78°C gekühlt und dann unter Rühren mit 310 mg (1.00 mmol) kristallinem $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3a**) versetzt. Das Kühlbad wurde entfernt, so dass sich die Reaktionslösung (unter Rühren) im Laufe von 1 h auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Die Lösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand wurde in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst, und die entstandene 3-Chlorbenzoesäure wurde durch zweimaliges Ausschütteln mit je 40 ml einer wässrigen Lösung von 0.5 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ entfernt. Die rote CH_2Cl_2 -Phase wurde über wasserfreies Na_2SO_4 filtriert und über Molekularsieb (Roth, 3 Å) getrocknet.

Rote Kristalle, Ausbeute 270 mg (80%). (Gef.: C, 44.26; H, 4.73; Mn, 16.9; O, 14.5; S, 19.3; Molmasse 326 (massenspektr.). $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{MnO}_3\text{S}_2$ (326.32) ber.: C, 44.17; H, 4.63; Mn, 16.84; O, 14.71; S, 19.65%).

* Bei raschem Arbeiten ist bei den Oxidationen mit 3-Chlorperbenzoesäure kein Schutzgas erforderlich. Die angegebene Reihenfolge beim Mischen der Edukte muss eingehalten werden, da sonst Verpuffungen auftreten können.

*Cp*Re(CO)₂S₂O (4b)*

Analog zur Vorschrift für **4a** wurde eine auf -78°C gekühlte Lösung von 210 mg (1.06 mmol) 3-Chlor-perbenzoesäure (Merck, 85-prozentig) in 30 ml THF unter Rühren mit 440 mg (1.00 mmol) kristallinem $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**3b**) versetzt *. Nach Entfernen des Kühlbads wurde 2 h gerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmte. Das Solvens THF wurde abgezogen, der Rückstand wurde in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung zweimal mit Sodalösung (0.5 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml Wasser) ausgeschüttelt. Die orange gefärbte Phase wurde über wasserfreies Na_2SO_4 filtriert und über Molekularsieb (Roth, 3 Å) getrocknet.

Orange Kristalle, Ausbeute 240 mg (50%). (Gef.: C, 31.80; H, 3.42; O, 10.3; Re, 40.4; S, 13.7; Molmasse 458 (massenspekt., bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{ReS}_2$ (457.59) ber.: C, 31.50; H, 3.30; O, 10.49; Re, 40.69; S, 14.01%).

*Cp*Mn(CO)₂S₂O₂ (5a)*

Zu einer Lösung von 110 mg (0.55 mmol) 3-Chlor-perbenzoesäure (Merck, 85-prozentig) in 20 ml THF wurden bei -78°C (Ethanol/Trockeneis-Bad) 150 mg (0.46 mmol) kristallines $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}$ (**4a**) zugegeben *. Die Reaktionslösung wurde nach Entfernen des Kühlbades 2 h gerührt, dann bei Raumtemperatur zur Trockne gebracht und der Rückstand zur Abtrennung der Benzoesäure zweimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Das Rohprodukt wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ umkristallisiert.

Orangelgelbe Kristalle, die kühl und dunkel aufbewahrt werden müssen. Ausbeute 100 mg (64%). (Gef.: C, 41.87; H, 4.38; Mn, 16.1; O, 18.3; S, 18.6. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{MnO}_4\text{S}_2$ (342.32) ber.: C, 42.10; H, 4.42; Mn, 16.05; O, 18.70; S, 18.73%).

*Cp*Mn(CO)₂SO₂ (6a) [29]*

Eine Lösung von 400 mg (1.46 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1a**) in 200 ml THF wurde so lange (3 h) bestrahlt, bis die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **1a** verschwunden waren. Durch die weinrote THF-Lösung von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**2a**) wurde dann SO_2 geleitet, bis die Farbe nach gelb umschlug. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung auf eine mit Kieselgel (Grace CCR 60) in Pentan gefüllte Chromatographiersäule (20 × 1.5 cm) gebracht. Bei der Elution mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2/1) wurde zunächst eine grüne Zone aufgefangen, die hauptsächlich **1a** enthielt, dann folgte mit reinem CH_2Cl_2 eine dünne violette Zone; das Produkt **6a** konnte mit THF als breite, gelb-orange Zone ausgewaschen werden.

Orange Kristalle, Ausbeute 250 mg (55%).

*[Cp*Mn(CO)₂]₂SO (7a)*

410 mg (1.5 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1a**) wurden in 200 ml THF gelöst und vollständig photolytisiert. Die entstandene Lösung von **2a** wurde mit 48 mg (1.5 mmol) Schwefelblüte versetzt und 1–2 h gerührt, wobei sich die ursprünglich weinrote Lösung tiefgrün färbte. Die grüne Lösung, die die Zweikernkomplexe $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}$ und $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_2$ enthielt, wurde an Luft stehen gelassen und nur im Laufe von einigen Stunden gelegentlich umgeschüttelt, bis der Farbumschlag nach tiefviolett erfolgt war. Dann wurde das Solvens abgezogen und das Rohprodukt **7a** an Kieselgel (Grace CCR 60, Säule 40 × 1.5 cm) chromatographiert. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1) wurde zunächst eine hellgrüne Zone

eluiert, die nicht oxidierte Zweikernkomplexe enthielt. Anschliessend wurde **7a** mit Pentan/CH₂Cl₂ (2/1) als breite, violette Zone ausgewaschen.

Ausbeute 100 mg (25%).

Spektroskopische Messungen

Folgende Spektrometer standen zur Verfügung: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: JEOL FX 90Q (CDCl₃-Lösungen, 0°C), Massenspektren: Varian MAT CH7 (Ionisierungsenergie 70 eV), IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G (Auflösung 0.5 cm⁻¹).

Die in Fig. 1 angegebenen Kraftkonstanten *k*(CO) wurde aus den ν (CO)-Absorptionen in THF berechnet [28]. Ausser den in Tabelle 1 aufgeführten Werten wurden nachfolgende Daten verwendet:

Komplex	ν (CO) (cm ⁻¹)	<i>k</i> (CO) (N cm ⁻¹)
CpMn(CO) ₃	2021 (A ₁), 1934 (E)	15.57
CpRe(CO) ₃	2022 1926	15.49
CpMn(CO) ₂ (THF)	1928 (A ₁), 1852 (B)	14.43
CpRe(CO) ₂ (THF)	1912 1839	14.21
Cp [*] Mn(CO) ₂ (THF) (2a)	1907 1834	14.13
Cp [*] Re(CO) ₂ (THF) (2b)	1894 1823	13.95
CpRe(CO) ₂ S ₂	2013 1942	15.80
CpRe(CO) ₂ S ₂ O	2017 1947	15.87
CpMn(CO) ₂ SO ₂	2015 1964	15.99

Dank

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Reaktive anorganische Moleküle") und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 M. Höfler und A. Baitz, Chem. Ber., 109 (1976) 3147.
- 2 J.E. Hoots, D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, Inorg. Chem., 23 (1984) 3130.
- 3 I.-P. Lorenz und J. Messelhäuser, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 403.
- 4 I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und K. Haug, Angew. Chem., 97 (1985) 234; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 24 (1985) 228.
- 5 L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach und H. Vahrenkamp, Angew. Chem., 92 (1980) 225; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19 (1980) 226.
- 6 G. Schmid und G. Ritter, Angew. Chem., 87 (1975) 673; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 14 (1975) 645.
- 7 M. Herberhold, B. Schmidkonz, M.L. Ziegler und T. Zahn, Angew. Chem., 97 (1985) 517; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 24 (1985) 515.
- 8 J. Dirand-Colin, M. Schappacher, L. Ricard und R. Weiss, J. Less-Common Met., 54 (1977) 91.
- 9 G. Schmid, G. Ritter und T. Debaerdemaeker, Chem. Ber., 108 (1975) 3008.
- 10 W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, J. Organomet. Chem., 246 (1983) C57.
- 11 I. Bernal, J.D. Korp, W.A. Herrmann und R. Serrano, Chem. Ber., 117 (1984) 434.
- 12 W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, W. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, J. Organomet. Chem., 272 (1984) 55.
- 13 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, Angew. Chem., 96 (1984) 364; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23 (1984) 383.

- 14 M. Herberhold, B. Schmidkonz, U. Thewalt, A. Razavi, H. Schöllhorn, W.A. Herrmann und C. Hecht, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 213.
- 15 M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281.
- 16 M. Herberhold, D. Reiner und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1028; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1000; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1343.
- 17 M. Herberhold, D. Reiner, K. Ackermann, U. Thewalt und T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1184.
- 18 U. Thewalt, noch unveröffentlicht.
- 19 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Auflage (1984), Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 699–700.
- 20 M. Herberhold und B. Schmidkonz, noch unveröffentlicht.
- 21 Ausser dem Komplex des unsubstituierten Cyclopentadienylrings, $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$ [1,4], ist auch die entsprechende Verbindung des Methylcyclopentadienylrings, $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{SO}$, dargestellt worden: W.A. Schenk, J. Leissner und C. Burschka, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1264.
- 22 C. Barbeau und R.J. Dubey, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 3684.
- 23 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 24 M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10.
- 25 M. Herberhold und M. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 192; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 194; *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2273.
- 26 A.T. Patton, C.E. Strouse, C.B. Knobler und J.A. Gladysz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5804.
- 27 D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 795.
- 28 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 29 *Anmerkung bei der Korrektur (3.3.86)*: Inzwischen wurde auch $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{SO}_2$ (**6b**) aus **2b** und der stöchiometrischen Menge einer Lösung von SO_2 in THF erhalten. (Gelbe Kristalle, IR: $\nu(\text{CO})$ 2000, 1939 cm^{-1} (THF), $k(\text{CO})$ 15.67 N cm^{-1} , $\nu(\text{SO})$ 1259s, 1093s cm^{-1} (KBr), $^1\text{H-NMR}$: 2.16 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 10.5 und 102.0 ppm (CDCl_3 , 0°C). MS: m/e 442 (M^+)).