

Thiophosphinsäureamid-Komplexe des Rheniums

Ekkehard Lindner* und Hans-Martin Ebinger

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 8. Oktober 1973

Bei der Einwirkung der Thiophosphinsäureamide ($C_6H_5)_2PNH_2S$ (**1a**) oder $(CH_3)_2PNH_2S$ (**1b**) auf $[BrRe(CO)_4]_2$ (**2a**) erhält man gemäß Gl. (1) die monomeren Substitutionsprodukte $R_2PNH_2SRe(CO)_4Br$ ($R = C_6H_5$ (**3a**), CH_3 (**3b**)) mit einzähniger P–S–Re-Verknüpfung. **3a** und **b** spalten beim Erwärmen in C_6H_6 gemäß Gl. (2) CO ab unter Bildung der wahrscheinlich polymeren Tricarbonylrhenium-Komplexe $R_2PNH_2SRe(CO)_3Br$ ($R = C_6H_5$ (**4a**), CH_3 (**4b**)). In **4a**, **b** sind **1a** bzw. **b** zweizähnig über Stickstoff und Schwefel an das Rhenium gebunden. **4a** und **b** bilden sich auch aus **1a** und **b** und $BrRe(CO)_5$ (**2b**). Die neu dargestellten Komplexe **3a**, **b** und **4a**, **b** werden IR-, Raman- und 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Thiophosphinic Amide Complexes of Rhenium

The monomeric substitution products $R_2PNH_2SRe(CO)_4Br$ ($R = C_6H_5$ (**3a**), CH_3 (**3b**)) with monodentate P–S–Re-linkage are obtained from the reaction of the thiophosphinic amides $(C_6H_5)_2PNH_2S$ (**1a**) or $(CH_3)_2PNH_2S$ (**1b**) with $[BrRe(CO)_4]_2$ (**2a**) according to equation (1). **3a** and **b** eliminate CO according to equation (2) when warmed in C_6H_6 under formation of the probably polymeric tricarbonylrhenium complexes $R_2PNH_2SRe(CO)_3Br$ ($R = C_6H_5$ (**4a**), CH_3 (**4b**)). In **4a**, **b**, **1a** or **b** are linked bidentate *via* nitrogen and sulphur to rhenium. **4a** and **b** are also formed from **1a** and **b** and $BrRe(CO)_5$ (**2b**). The newly prepared complexes **3a**, **b** and **4a**, **b** are characterized on the basis of their i. r., Raman and 1H n. m. r. spectra.

Über das Verhalten von Thiocarbonsäureamiden gegenüber Metallen in niedrigen Oxidationsstufen, speziell von Mangan(+I) und Rhenium(+I), wurde bereits berichtet^{1,2}. Während $BrMn(CO)_5$ mit Thiobenzamid unter HBr- und CO-Abspaltung zu einem Chelat-Komplex reagiert, tritt mit Thioacetamid lediglich CO-Substitution unter Bildung von $(CH_3CNH_2S)_2Mn(CO)_3Br$ ein. Beide Thioacetamid-Liganden sind über Schwefel an das zentrale Manganatom gebunden. Bei der Umsetzung von $ClRe(CO)_5$ mit Thiobenzamid wird nur ein mol CO/Rhenium substituiert; der Komplex-Ligand ist ebenfalls über Schwefel an das Rhenium koordiniert. Eine HCl-Abspaltung gelingt nur bei längerem Erhitzen in Benzol.

Ein mit den hier genannten Säureamiden vergleichbares System bilden die Thiophosphinsäureamide, welche grundsätzlich ebenfalls ein- und zweizähnig fungieren können. Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb eingehend mit dem reaktiven

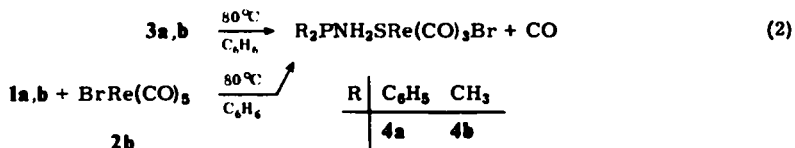
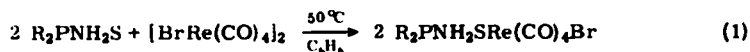
¹) W. Hieber und M. Gscheidmeier, Chem. Ber. 99, 2312 (1966).

²) W. Hieber und W. Rohm, Chem. Ber. 102, 2787 (1969).

Verhalten von $(C_6H_5)_2PNH_2S$ und $(CH_3)_2PNH_2S$ gegenüber $[BrRe(CO)_4]_2$ bzw. $BrRe(CO)_5$, insbesondere hinsichtlich eines Vergleiches mit den entsprechenden Thiophosphinsäuren³⁾.

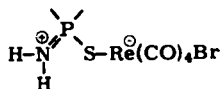
Resultate und Diskussion

Bei der Einwirkung von $(C_6H_5)_2PNH_2S$ (**1a**) oder $(CH_3)_2PNH_2S$ (**1b**) auf $[BrRe(CO)_4]_2$ (**2a**) oder $BrRe(CO)_5$ (**2b**) fungieren die Thiophosphinsäureamid-Liganden **1a** und **b** ein- und zweizählig. Eine HBr-Abspaltung ließ sich selbst bei längerem Erwärmen in Benzol nicht beobachten. Setzt man **1a** bzw. **1b** bei 50°C mit **2a** in Benzol um, so erhält man unter symmetrischer Spaltung von **2a** die farblosen Bromotetracarbonyl(diorganylthiophosphinsäureamid)rhenium-Komplexe **3a** und **b**. Beide Verbindungen spalten beim Erhitzen in Benzol unter Bildung der entsprechenden Tricarbonylrhenium-Komplexe **4a**, **b** 1 mol CO/Rhenium ab.



Die gleichen Komplexe **4a** und **b** entstehen auch direkt aus **1a** oder **b** mit $BrRe(CO)_5$ (**2b**). Osmometrische Molekülmasse-Bestimmungen weisen die Tetracarbonylverbindungen **3a** und **b** erwartungsgemäß als monomer aus. Dagegen gibt die Molekülmasse des Tricarbonyl-Komplexes **4a** keine Auskunft darüber, ob dieser monomer oder polymer vorliegt. Die gefundenen Werte (in CH_2Cl_2 und Aceton) liegen stets zwischen monomerem und dimerem Bau. Der zu **4a** analoge, von uns schon früher dargestellte Mangan-Komplex $(C_6H_5)_2PNH_2SMn(CO)_3Br$ ⁴⁾ liegt dagegen eindeutig monomer vor. Die Unlöslichkeit von **4b** in allen organischen Lösungsmitteln deutet auf einen polymeren Bau dieser Verbindung hin.

In den ¹H-NMR-Spektren sind die NH₂-Protonen der Komplexe **3a**, **b** im Vergleich zu den Liganden **1a**, **b** nach tieferem Feld verschoben²⁾ (vgl. Tab. 1). Die Koordinierung der Thiophosphinsäureamide **1a** und **b** an das Rhenium, welche nach Ausweis der IR-Spektren über Schwefel erfolgt, hat also eine Positivierung des Stickstoffs zur Folge. Diese läßt sich durch die elektronenziehende Wirkung des $Re(CO)_4Br$ -Restes und den damit verbundenen erhöhten Doppelbindungsanteil der P-N-Bindung gemäß folgender Grenzform erklären:



³⁾ E. Lindner und H.-M. Ebinger, Chem. Ber. **107**, 135 (1974).

⁴⁾ E. Lindner und H.-M. Ebinger, J. Organomet. Chem. **47**, 133 (1973).

Das Signal der Methylgruppen von **3b** erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum infolge der Kopplung mit Phosphor als Dublett ($\delta = 2.08$ ppm, $^3J_{\text{PH}} = 14$ Hz, in $[\text{D}_6]$ -Aceton) und ist gegenüber dem Liganden **1b** geringfügig nach tieferem Feld verschoben ($\delta = 1.84$ ppm, $^3J_{\text{PH}} = 14$ Hz, in CDCl_3). Infolge der unterschiedlichen Löslichkeitsverhältnisse mußten für **1a**, **b** und **3a**, **b** verschiedene Lösungsmittel verwendet werden.

Tab. 1. Chemische Verschiebung der NH_2 -Protonen in den Thiophosphinsäuren **1a**, **b** und in den Rheniumkomplexen **3a**, **b** (interner Standard TMS)

Verbindung	δ_{NH_2} (ppm)	Lösungsmittel
1a	2.93	CDCl_3
1b	2.79	CDCl_3
3a	3.88	CDCl_3
3b	4.30	$[\text{D}_6]$ Aceton

Die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, daß in dem Verhalten von Thiophosphinsäureamiden und Thiophosphinsäuren gegenüber $[\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$ (**2a**) bzw. $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ (**2b**) eine bemerkenswerte Analogie vorliegt. So tritt in beiden Fällen zunächst eine CO-Substitution durch den betreffenden Liganden ein, der sich dann eine weitere CO-Eliminierung anschließt³⁾. Lediglich im letzten Reaktionsschritt sind Unterschiede festzustellen. Während beispielsweise der Diphenylthiophosphinsäure-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_3\text{Br}$ unter Abspaltung von HBr in die dimere Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSRe}(\text{CO})_3]_2$ übergeht, beobachtet man eine solche HBr-Eliminierung bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNH}_2\text{SRe}(\text{CO})_3\text{Br}$ (**4a**) nicht. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß die NH_2 -Protonen nicht ausreichend acid sind.

Diskussion der IR- und Ramanspektren

Die antisymmetrischen und symmetrischen NH_2 -Valenzschwingungen ν_{as} - und $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ in den IR-Spektren der Rheniumkomplexe **3a**, **b** und **4a**, **b** sind gegenüber den Thiophosphinsäureamiden **1a** und **b** zum Teil ganz erheblich nach höheren Frequenzen verschoben. Während man diesen Effekt bei **3a** und **b** auf einen erhöhten P—N-Doppelbindungsanteil zurückführen kann, gibt es bei **4a** und **b** zunächst keine einsichtige Erklärung hierfür.

Die Zuordnung der P—N-Absorption in den IR- und Ramanspektren von **1a**, **b**, **3a**, **b** und **4a**, **b** ist infolge widersprüchlicher Literaturangaben recht schwierig. So wird $\nu(\text{P—N})$ z. B. für $\text{Na}_2[\text{PO}_3\text{NH}_2]$ bei 830 cm^{-1} ⁵⁾ und für $\text{K}[\text{PO}_2\text{F}(\text{NH}_2)]$ bei 742 bzw. 754 cm^{-1} gefunden⁶⁾. In älteren Arbeiten⁷⁾ wird die P—N-Streckschwingung zwischen 680 und 780 cm^{-1} festgelegt. In Monophosphazenen, in denen eine P—N-

⁵⁾ E. Steger, Z. Anorg. Allg. Chem. **309**, 304 (1961).

⁶⁾ H. Falius, Chem. Ber. **101**, 1049 (1968).

⁷⁾ L. J. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl., S. 323, Methuen, London 1966.

Tab. 2. Einige charakteristische IR- und Ramanfrequenzen ^{a)} (in cm⁻¹) der Thiophosphinsäureamide **1a** und **b** sowie der Rheniumkomplexe **3a**, **b** und **4a**, **b**

	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{P}-\text{N})$		$\nu(\text{P}-\text{S})$		$\nu(\text{P}-\text{SRe})$		Phase
				IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1a	3358 m	3238 m, b		886 m		610 m	616 st			fest/KBr
1b	3305 Sch	3245 st		962 sst 958 Sch	964 st	572 m - st	566 sst			fest/KBr
3a	3404 m	3240 m	2113 m (A') 2016 sst (A'') 1995 st (A') 1944 st (A')	915 m		598 m		602 sst		fest/KBr in CHCl ₃
3b	3308 m	3240 m	2115 m (A') 2035 sst (A'') 1995 sst (A') 1925 sst (A')	967 m 948 m - s	929 m			555 m - st		fest/KBr
4a	3434 s	3350 s - m	2113 m (A') 2016 sst (A'') 1995 st - sst (A') 1946 st (A')	946 m, b	967 m			571 st	573 s	fest/KBr
4b	3390 m	3248 s	2035 st 1934 sst 1925 sst 2032 sst 1944 sst 1922 sst 2025 st 1935 st 1908 sst 1890 st	976 m 932 st	942 ss			512 m	521 s	fest/KBr

^{a)} Festkörperspektrum

Doppelbindung vorliegt, findet man $\nu(\text{P}-\text{N})$ zwischen 1200 und 1400 cm^{-1} ⁸⁾. Legt man jedoch einen Vergleich der Thiophosphinsäuren $\text{R}_2\text{P}(\text{OH})\text{S}$ mit den ähnlichen Thiophosphinsäureamiden $\text{R}_2\text{PNH}_2\text{S}$ zugrunde, so sollte $\nu(\text{P}-\text{N})$ im allgemeinen zwischen 800 und 980 cm^{-1} zu finden sein. Tatsächlich beobachtet man sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum des Liganden **1b** bei 960 cm^{-1} scharfe Absorptionen, welche sicherlich auf $\text{P}\cdots\text{N}$ -Valenzschwingungen zurückzuführen sind. Allerdings treten im gleichen Bereich auch die meist sehr intensiven $\rho(\text{CH}_3)$ -Banden auf. Im IR-Spektrum von **1a** erscheint bei 886 cm^{-1} eine Absorption, die eigentlich nur $\nu(\text{P}-\text{N})$ entsprechen kann. Von diesen Zuordnungen ausgehend, stellt man in den Rheniumkomplexen **3a, b** erwartungsgemäß eine kurzweilige Verschiebung von $\nu(\text{P}-\text{N})$ gegenüber den freien Liganden **1a, b** fest. Überraschenderweise findet man den gleichen Effekt auch bei **4a, b**.

Relativ leicht lassen sich in den IR- und Ramanspektren von **1a** und **b** die $\nu(\text{P}-\text{S})$ -Banden festlegen. Im Ramanspektrum erscheinen sie mit recht hoher Intensität. Nachdem $\nu(\text{P}-\text{S})$ in den Komplexen **3a, b** und **4a, b** langwellig verschoben ist, sind die Liganden jeweils eindeutig über Schwefel an das zentrale Rheniumatom geknüpft.

3a und **b** weisen im 5μ -Bereich jeweils 4 charakteristische Banden auf, welche für *cis*-ständige CO-Gruppen sprechen (C_s -Lokalsymmetrie). In den IR-Spektren von **4a** und **b** erscheinen 3 bzw. 4 Banden, da die E-Schwingung infolge Symmetrierniedrigung aufgespalten ist (Tab. 2).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und für die Überlassung des IR- und Raman-Geräts.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in Schlenk-Rohren unter Ausschluß von Luftsauerstoff mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer; Ramanspektren: Coderg Spektralphotometer, Modell PH 1, mit Helium-Neon-Laser; ^1H -NMR-Spektren: Varian A 60 (60 MHz, TMS als interner Standard); Molekülmasse-Bestimmungen: Dampfdruck-Osmometer der Firma Knauer.

1. *Bromotetracarbonyl(diphenylthiophosphinsäureamid)rhenium (3a)*: 357 mg (1.53 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNH}_2\text{S}$ (**1a**) und 636 mg (0.83 mmol) $[\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$ (**2a**) werden in 40 ml Benzol bei 50°C 2–3 h gerührt. Nach Abkühlen filtriert (G3) man von unlöslichen Rückständen ab und engt das Lösungsmittel soweit ein, bis die Verbindung auszukristallisieren beginnt. Diese bereits analysenreine Fraktion wird abgetrennt und getrocknet. Den Rückstand reinigt man nach Entfernen des Solvens durch Umkristallisieren aus Benzol. Ausb. 57%, Schmp. 116 bis 118°C , gut löslich in den meisten organischen Solventien.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrNO}_4\text{PReS}$ (611.4) Ber. C 31.43 H 1.97 Br 13.06 N 2.29 S 5.24
Gef. C 31.18 H 2.21 Br 12.89 N 2.54 S 5.03
Mol.-Masse 590 (osmometr. in CH_2Cl_2)

2. *Bromotetracarbonyl(dimethylthiophosphinsäureamid)rhenium (3b)*: Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 1). Einwaage 160 mg (1.46 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{PNH}_2\text{S}$ (**1b**) und 605 mg

⁸⁾ H. R. Allcock, Phosphorus Nitrogen Compounds, S. 50, Academic Press, New York und London 1972.

(0.80 mmol) **2a**. Ausb. 63%, Schmp. 84–86°C, gut löslich in den meisten organischen Solventien.

$C_6H_8BrNO_4PReS$ (487.3) Ber. C 14.78 H 1.65 Br 16.39 N 2.87 S 6.58
 Gef. C 14.72 H 1.60 Br 16.16 N 2.93 S 6.36
 Mol.-Masse 469 (osmometr. in Aceton)

3. *Bromotricarbonyl(diphenylthiophosphinsäureamid)rhenium (4a)*

a) *Aus* (C_6H_5)₂*PNH*₂*S* (**1a**) und *BrRe*(CO)₅ (**2b**): Die Mischung aus 264 mg (1.13 mmol) **1a** und 460 mg (1.13 mmol) **2b** wird in 50 ml Benzol bis zum Sieden erwärmt. Man läßt über Nacht bei 80°C rühren, engt nach Abkühlen auf ca. 5–10 ml ein und filtriert das dabei ausfallende Produkt ab. Anschließend wäscht man mit Petroläther und trocknet i. Vak. Ausb. ca. 85%, Zers.-P. 221°C.

$C_{15}H_{12}BrNO_3PReS$ (583.4) Ber. C 30.88 H 2.07 Br 13.69 N 2.04 S 5.49
 Gef. C 30.61 H 1.88 Br 14.14 N 2.38 S 5.32
 Mol.-Masse 823 (osmometr. in CH₂Cl₂) bzw.
 962 (osmometr. in Aceton)

b) *Aus* (C_6H_5)₂*PNH*₂*SRe*(CO)₄*Br* (**3a**): 296 mg (0.60 mmol) **3a** werden in 40 ml Benzol gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Anschließend arbeitet man entsprechend Vorschrift 3a) weiter. Ausb. 90%. Die Identifizierung von **4a** erfolgte IR-spektroskopisch.

4. *Bromotricarbonyl(dimethylthiophosphinsäureamid)rhenium (4b)*

a) *Aus* (CH_3)₂*PNH*₂*S* (**1b**) und *BrRe*(CO)₅ (**2b**): Die Darstellung erfolgt entsprechend Vorschrift 3a). Einwaage 254 mg (2.33 mmol) **1b** und 946 mg (2.33 mmol) **2b**. Ausb. ca. 90%, Zers.-P. 160°C.

$C_5H_8BrNO_3PReS$ (459.3) Ber. C 13.07 H 1.75 Br 17.39 N 3.04 S 6.98
 a) Gef. C 13.60 H 1.82 Br 17.69 N 3.42 S 7.18
 b) Gef. C 13.49 H 1.86 Br 17.04 N 3.14 S 7.23

b) *Aus* (CH_3)₂*PNH*₂*SRe*(CO)₄*Br* (**3b**): Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 3b). Einwaage 352 mg (0.76 mmol) **3b**. Ausb. ca. 90%.

[373/73]