

Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphinsulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, XIX¹⁾

**Die Stabilisierung von Dithiobis(dimethylphosphin), [(CH₃)₂PS–]₂.
Kristall- und Molekülstrukturen von
[η⁵-C₅H₅(OC)₂MnP(CH₃)₂S–]₂ und
[η⁵-C₅H₅(OC)₂MnP(CH₃)₂]₂S**

Sigurd Hoehne, Ekkehard Lindner und Jörg-Peter Gumz*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 20. Februar 1978

Dithiobis(dimethylphosphin), [(CH₃)₂PS–]₂, konnte durch Komplexierung mit η⁵-C₅H₅Mn(CO)₂ erstmals stabilisiert werden. Die Titelverbindungen **1** und **2** kristallisieren orthorhombisch bzw. monoklin in den Raumgruppen *Iba* 2 bzw. *C* 2/*c* mit *Z* = 8. Die Mn–P-Bindungen in **1** und **2** besitzen mit 218 pm beachtlichen π-Bindungscharakter. Der Torsionswinkel in **1** beträgt 120°.

The Behavior of Mono- and Diorganylphosphine Sulfides towards Metal Carbonyl Systems, XIX¹⁾

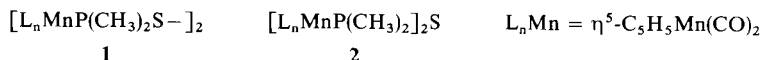
The Stabilization of Dithiobis(dimethylphosphine), [(CH₃)₂PS–]₂.

**Crystal and Molecular Structure of [η⁵-C₅H₅(OC)₂MnP(CH₃)₂S–]₂ and
[η⁵-C₅H₅(OC)₂MnP(CH₃)₂]₂S**

Dithiobis(dimethylphosphine), [(CH₃)₂PS–]₂, could be stabilized for the first time by complexing it with η⁵-C₅H₅Mn(CO)₂. Crystals of the title compounds **1** and **2** are orthorhombic and monoclinic, space groups *Iba* 2 and *C* 2/*c*, respectively, with *Z* = 8. With 218 pm the Mn–P bonds in **1** and **2** have considerable π-character. The dihedral angle in **1** is 120°.

Disulfide existieren in der Phosphorchemie nur bei fünfbindigen Phosphor enthaltenden Spezies, wozu vor allem die aliphatischen und aromatischen Bis(thiophosphinyl)disulfide, [R₂P(S)S–]₂²⁾, gehören. Solche mit dreibindigem Phosphor des Typs [R₂PS–]₂ sind dagegen bislang unbekannt, da sie sich sofort zu den wesentlich stabileren Tetraorganylbiphosphindisulfiden, [R₂P(S)]₂, mit P–P-Bindung umlagern²⁾.

Wir berichteten nun kürzlich erstmals über die Darstellung und Eigenschaften des metallstabilisierten Disulfids **1**³⁾.



Zur Feststellung der unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften wurde gezielt auch das Monosulfid **2** synthetisiert³⁾. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun

¹⁾ XVIII. Mittel.: S. Hoehne, E. Lindner und B. Schilling, *J. Organomet. Chem.* **139**, 315 (1977).

²⁾ L. Maier in *Topics in Phosphorus Chemistry (Grayson-Griffith)*, Bd. 2, S. 85, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1965.

³⁾ E. Lindner, K.-W. Rodatz und J.-P. Gumz, *Chem. Ber.* **111**, 125 (1978).

die Frage geklärt werden, in welcher Weise die Stabilisierung des Dithiobis(dimethylphosphins) in **1** erfolgt. Aus diesem Grunde und zur endgültigen Absicherung der P–S–S–P- und P–S–P-Gruppierungen wurden von **1** und **2** Kristallstrukturbestimmungen durchgeführt. Spektroskopische Untersuchungen (IR, Raman, NMR, MS) reichen allenfalls aus, um in **1** und **2** charakteristische Bauelemente zu identifizieren.

Resultate und Diskussion

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen haben die bisher angenommenen Strukturmodelle für **1** und **2**³⁾ voll bestätigt (vgl. Abb. 1). Danach sind die Manganatome von

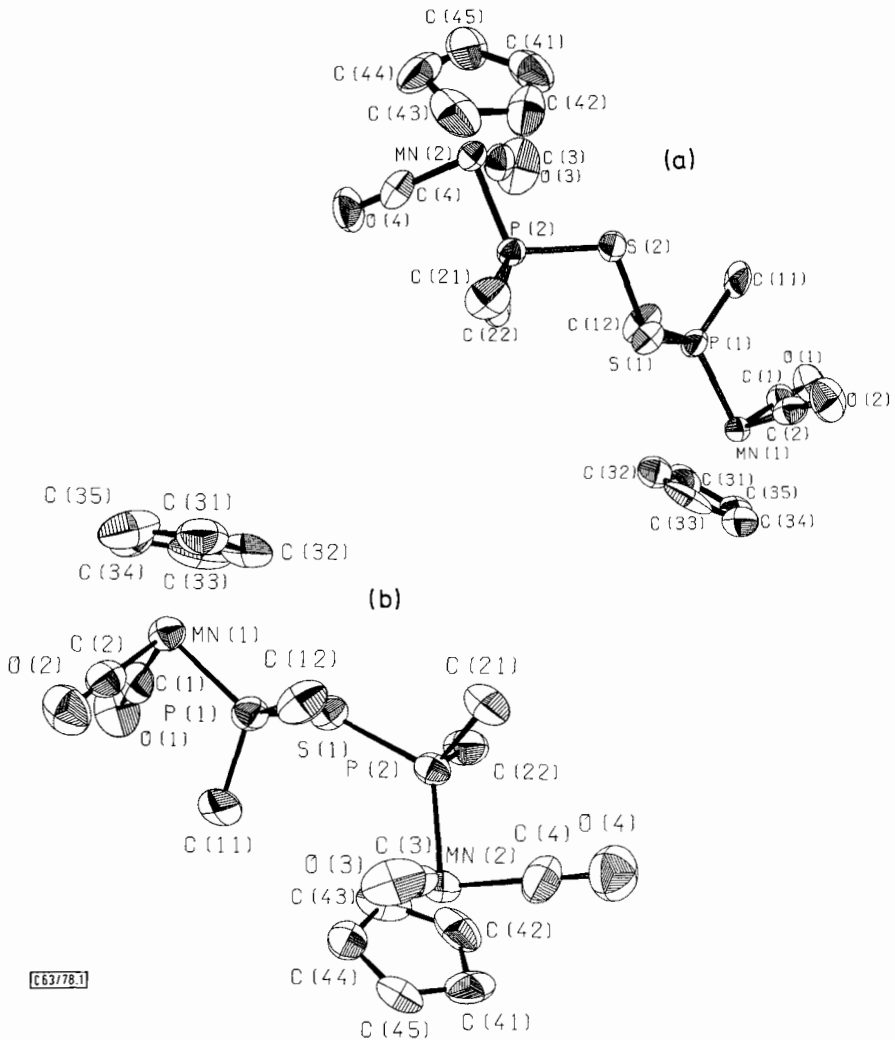


Abb. 1. Projektion je eines Moleküls von **1** (a) und **2** (b) in die Ebenen (010) bzw. (20 $\bar{5}$). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

je zwei CO-Gruppen, einem C₅H₅-Liganden und einem Phosphoratom umgeben. In **1** liegt eine metallstabilisierte P–S–S–P-Brücke vor.

Die Mn–P-Bindungen in **1** und **2** sind mit durchschnittlich 218 pm – selbst wenn man von dem kleinsten für Einfachbindungen angegebenen Kovalenzradius von Mangan mit 117 pm⁴⁾ ausgeht – gegenüber der Summe der Einfachbindungsradien und verglichen mit anderen Mn–P-Abständen^{1,5–10)}, wie in η⁵-C₅H₅Mn(CO)₂P(C₆H₅)₃¹¹⁾, deutlich verkürzt (vgl. Tab. 1). Hieraus resultieren signifikante π-Wechselwirkungen zwischen Mangan und Phosphor, welche auch in den ³¹P-NMR-Spektren von **1** und **2** zum Ausdruck kommen³⁾. Die Mn–P-Doppelbindung sollte gegenüber dem Tetraeder-

Tab. 1. Bindungslängen (pm) und Winkel (Grad) von **1** und **2**. (Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte)

Bindung	1	2	Bindung	1	2
Mn(1)–C(1)	174(1)	176(2)	Mn(1)–C(2)	176(1)	178(2)
Mn(2)–C(3)	176(1)	172(2)	Mn(2)–C(4)	177(1)	172(3)
Mn(1)–P(1)	218(1)	218(1)	Mn(2)–P(2)	217(1)	220(1)
C(1)–O(1)	119(2)	115(3)	C(2)–O(2)	117(2)	115(2)
C(3)–O(3)	114(2)	117(2)	C(4)–O(4)	115(2)	116(3)
P(1)–C(11)	175(1)	181(2)	P(1)–C(12)	176(2)	180(2)
P(2)–C(21)	178(2)	181(2)	P(2)–C(22)	178(2)	182(1)
P(1)–S(1)	213(1)	211(1)	P(2)–S(1)	–	216(1)
P(2)–S(2)	212(1)	–	S(1)–S(2)	208(1)	–

Winkel	1	2	Winkel	1	2
C(2)–Mn(1)–C(1)	91,0(6)	92,3(8)	P(1)–Mn(1)–C(1)	89,3(5)	92,7(7)
P(1)–Mn(1)–C(2)	91,5(4)	87,8(8)	C(4)–Mn(2)–C(3)	92,4(6)	88,4(10)
P(2)–Mn(2)–C(3)	89,3(6)	95,8(6)	P(2)–Mn(2)–C(4)	89,1(5)	89,6(7)
O(1)–C(1)–Mn(1)	175,4(13)	176,2(18)	O(2)–C(2)–Mn(1)	178,3(12)	178,0(22)
O(3)–C(3)–Mn(2)	178,0(13)	177,2(16)	O(4)–C(4)–Mn(2)	178,2(14)	179,0(17)
S(1)–P(1)–Mn(1)	107,1(2)	110,9(3)	C(11)–P(1)–Mn(1)	118,7(5)	118,6(7)
C(12)–P(1)–Mn(1)	120,9(6)	114,7(7)	C(11)–P(1)–S(1)	104,1(5)	103,8(5)
C(12)–P(1)–S(1)	105,2(5)	106,4(6)	C(12)–P(1)–C(11)	99,0(8)	103,3(9)
S(1)–P(2)–Mn(2)	–	123,9(2)	S(2)–P(2)–Mn(2)	107,8(2)	–
C(21)–P(2)–Mn(2)	118,8(5)	117,2(7)	C(22)–P(2)–Mn(2)	119,1(5)	114,8(6)
C(21)–P(2)–S(1)	–	101,2(7)	C(21)–P(2)–S(2)	106,2(6)	–
C(22)–P(2)–S(1)	–	93,6(7)	C(22)–P(2)–S(2)	104,3(5)	–
C(22)–P(2)–C(21)	99,0(8)	101,9(8)	P(1)–S(1)–P(2)	–	114,8,3
P(1)–S(1)–S(2)	105,4(2)	–	S(1)–S(2)–P(2)	107,5(2)	–

⁴⁾ L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 245, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.

⁵⁾ R. F. Bryan, J. Chem. Soc. A **1967**, 172.

⁶⁾ J. H. Enemark und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **6**, 1575 (1967); **7**, 2339 (1968).

⁷⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 449 (1971).

⁸⁾ W. K. Dean, G. L. Simon, P. M. Treichel und L. F. Dahl, J. Organomet. Chem. **50**, 193 (1973).

⁹⁾ M. Laing, E. Singleton und G. Kruger, J. Organomet. Chem. **54**, C 30 (1973).

¹⁰⁾ R. L. Bennet, M. I. Bruce, I. Matsuda, R. J. Doedens, R. G. Little und J. T. Veal, J. Organomet. Chem. **67**, C 72 (1974).

¹¹⁾ C. Barbeau, K. S. Dichmann und L. Ricard, Can. J. Chem. **51**, 3027 (1973).

winkel am Phosphor aus stereochemischen Gründen^{12,13)} zu einer deutlichen Aufweitung der Mn–P–C- sowie Mn–P–S- und zu einer Verengung der C–P–C- bzw. C–P–S-Winkel führen. Mit Ausnahme der Mn–P–S-Winkel in **1**, welches sich diesbezüglich wie das Diselenid $[(C_2H_5)_2P(S)Se]_2$ ¹⁴⁾ verhält, konnte dies bestätigt werden.

In Übereinstimmung damit entsprechen die S–S-^{4,15)} und P–S-^{14,16)} Abstände in **1** bzw. **1** und **2** Einfachbindungen. Die mit Bis(thiophosphinyl)disulfiden vergleichbare Stabilität der P–S–S–P-Brücke in **1** resultiert also zwanglos aus der durch die Mn–P-Doppelbindung bewirkten Fünfbindigkeit des Phosphors.

Tab. 2. Atomparameter von **1** und **2**

Atom	x/a		y/b		z/c		B (pm ² × 10 ⁴)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Mn (1)	0,5359 (1)	0,3778 (1)	0,3086 (1)	0,8646 (3)	0,0	-0,2138 (1)	2,9 (1)	4,2 (1)
Mn (2)	0,2737 (1)	0,3534 (1)	0,0323 (1)	0,4365 (3)	0,3311 (1)	0,0352 (1)	3,1 (1)	3,4 (1)
S (1)	0,4696 (2)	0,4263 (2)	0,1407 (2)	0,7031 (5)	0,1131 (2)	-0,0444 (2)	3,9 (1)	4,2 (2)
S (2)	0,4322 (2)	-	0,1119 (2)	-	0,2237 (2)	-	3,9 (1)	-
P (1)	0,4850 (2)	0,3533 (2)	0,2758 (2)	0,7407 (5)	0,1112 (2)	-0,1422 (2)	3,6 (1)	4,0 (2)
P (2)	0,3180 (2)	0,4058 (2)	0,0528 (2)	0,6357 (5)	0,2156 (2)	0,0398 (2)	3,0 (1)	3,4 (2)
O (1)	0,5956 (6)	0,4409 (6)	0,4721 (6)	0,6131 (17)	0,0596 (7)	-0,2349 (7)	5,5 (5)	7,4 (8)
O (2)	0,6884 (6)	0,2674 (6)	0,2235 (7)	0,7637 (16)	0,0360 (7)	-0,3283 (7)	5,9 (6)	6,6 (8)
O (3)	0,2476 (9)	0,2418 (6)	0,2154 (7)	0,5610 (14)	0,3449 (10)	-0,0606 (7)	8,6 (8)	6,5 (8)
O (4)	0,1125 (5)	0,3354 (6)	0,0026 (8)	0,5571 (15)	0,2700 (7)	0,1506 (8)	5,8 (6)	7,7 (8)
C (1)	0,5706 (8)	0,4158 (7)	0,4047 (9)	0,7107 (23)	0,0385 (8)	-0,2248 (8)	4,0 (6)	4,3 (9)
C (2)	0,6271 (10)	0,3109 (9)	0,2577 (9)	0,8044 (19)	0,0228 (7)	-0,2843 (10)	4,0 (6)	5,2 (10)
C (3)	0,2565 (8)	0,2877 (8)	0,1433 (9)	0,5139 (18)	0,3396 (10)	-0,0217 (10)	4,5 (7)	4,9 (10)
C (4)	0,1765 (8)	0,3427 (8)	0,0139 (9)	0,5073 (21)	0,2930 (9)	0,1044 (10)	4,2 (7)	5,9 (11)
C (11)	0,5413 (9)	0,3232 (7)	0,2975 (9)	0,5542 (19)	0,1937 (8)	-0,1700 (8)	4,9 (7)	5,0 (9)
C (12)	0,3916 (10)	0,2995 (7)	0,3181 (9)	0,8329 (20)	0,1408 (10)	-0,1228 (10)	5,8 (8)	5,6 (10)
C (21)	0,3307 (11)	0,3840 (7)	-0,0374 (9)	0,8132 (18)	0,1543 (9)	0,0622 (9)	5,7 (8)	5,2 (10)
C (22)	0,2626 (8)	0,4820 (7)	0,1200 (11)	0,6243 (20)	0,1525 (9)	-0,1046 (9)	5,4 (8)	5,7 (10)
C (31)	0,4401 (6)	0,3611 (5)	0,3579 (7)	1,0957 (14)	-0,0689 (6)	-0,1968 (9)	5,4 (8)	7,1 (12)
C (32)	0,4273 (6)	0,4127 (5)	0,2696 (7)	1,0437 (14)	-0,0554 (6)	-0,1395 (9)	5,6 (8)	5,3 (9)
C (33)	0,4931 (6)	0,4526 (5)	0,2240 (7)	1,0026 (14)	-0,0870 (6)	-0,1660 (9)	7,2 (10)	8,3 (15)
C (34)	0,5467 (6)	0,4256 (5)	0,2842 (7)	1,0291 (14)	-0,1200 (6)	-0,2397 (9)	6,0 (9)	9,4 (17)
C (35)	0,5139 (6)	0,3690 (5)	0,3670 (7)	1,0866 (14)	-0,1088 (6)	-0,2588 (9)	6,4 (9)	8,8 (16)
C (41)	0,3583 (8)	0,3608 (7)	0,0299 (8)	0,2135 (13)	0,4260 (8)	0,0760 (7)	7,1 (11)	5,9 (11)
C (42)	0,2796 (8)	0,4167 (7)	-0,0294 (8)	0,2669 (13)	0,3680 (8)	0,0889 (7)	7,0 (10)	5,6 (11)
C (43)	0,3155 (8)	0,4162 (7)	-0,0885 (8)	0,2961 (13)	0,3600 (8)	0,0229 (7)	7,0 (10)	5,5 (10)
C (44)	0,2546 (8)	0,3601 (7)	-0,0657 (8)	0,2608 (13)	0,4131 (8)	-0,0308 (7)	8,6 (13)	5,2 (10)
C (45)	0,2810 (8)	0,3258 (7)	0,0074 (8)	0,2097 (13)	0,4539 (8)	0,0021 (7)	7,4 (11)	4,6 (9)

In einfachen Dialkyl-¹⁵⁾ und Diaryldisulfiden¹⁷⁾ findet man Torsionswinkel zwischen 84 und 96°. Die sterisch anspruchsvolleren organometallsubstituierten Dimethylphosphinreste bedingen eine Vergrößerung dieses Winkels in **1** auf 120°.

In **1** und **2** betragen die Mn–C- und C–O-Abstände ca. 175 bzw. 116 pm und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden Werte für $\eta^5-C_5H_5-Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$ ¹¹⁾. Erwartungsgemäß führt die Substitution eines CO-Moleküls durch einen Phosphinliganden zu einer verstärkten Rückbindung zu den beiden verbleibenden

¹²⁾ R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **79**, 885 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 819 (1967); *J. Chem. Educ.* **47**, 18 (1970).

¹³⁾ J. K. Burdett, *Struct. Bonding* **31**, 67 (1976).

¹⁴⁾ S. Husebye, *Acta Chem. Scand.* **20**, 51 (1966).

¹⁵⁾ R. Steudel, *Angew. Chem.* **87**, 683 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 655 (1975).

¹⁶⁾ W.-P. Meier, J. Strähle und E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424**, 154 (1976).

¹⁷⁾ J. D. Lee und M. W. R. Bryant, *Naturwissenschaften* **56**, 36 (1969); *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 2094 (1969); M. Sacerdoti und G. Gilli, *ibidem* **31**, 327 (1975).

CO-Gruppen. Dies ergibt sich aus einem Vergleich mit den Mn–C- und C–O-Bindungslängen (180 bzw. 113 pm) in $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3$ ¹⁸⁾.

Die Mn–C–O- bzw. C–Mn–C- und C–Mn–P-Winkel weichen von 180 bzw. 90° zwischen 2 und 6° ab. Der P–S–P-Winkel in **2** ist mit 115° aus sterischen Gründen stark aufgeweitet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für zahlreiche wertvolle Ratschläge.

Experimenteller Teil

Die Darstellung, analytische und spektroskopische Charakterisierung von $\mu\text{-[Dithio- und Thiobis(dimethylphosphin)]-bis[dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)mangan]}$ (**1**, **2**) erfolgte nach bereits bekannten Vorschriften³⁾.

Kristallstrukturen von 1 und 2: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K α -Strahlung).

Einkristalle erhält man durch Umkristallisieren von **1** und **2** aus einem Benzol/Methanol-Gemisch. Die untersuchten Kristalle besaßen die ungefähren Abmessungen $0,3 \times 0,3 \times 0,3$ mm. **1** kristallisiert orthorhombisch in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Iba* 2 mit $a = 1665(1)$, $b = 1569(1)$, $c = 1749(1)$ pm, $d_{\text{exp.}} = 1,53$ g/cm³, $d_{\text{ber.}} = 1,57$ g/cm³, $V = 4,56 \cdot 10^9$ pm³ mit $Z = 8$. **2** kristallisiert dagegen monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *C* 2/c mit $a = 2573(1)$, $b = 889(1)$, $c = 2123(1)$ pm und $\beta = 116,49(3)^\circ$, $d_{\text{exp.}} = 1,50$ g/cm³, $d_{\text{ber.}} = 1,55$ g/cm³, $V = 4,35 \cdot 10^9$ pm³ mit $Z = 8$.

Zur Auswertung der Strukturen wurden die Intensitäten von 1751 bzw. 1520 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu Θ -Werten von 25° (**1**) bzw. 20° (**2**) registriert. Ihre Lösung gelang mit den Direkten Methoden, aus der die Positionen der Mangan-, Phosphor- und Schwefelatome bestimmt wurden. Mit Hilfe mehrerer Differenz-Fourier-Synthesen ließen sich dann auch die Carbonyl- und Methylkohlenstoff- und die Sauerstoffatome ermitteln. Wegen der freien Drehbarkeit der C₅H₅-Ringe gelang es nur mit geometrischen Beschränkungen, die Lagen dieser Kohlenstoffatome zu identifizieren. Unter Zugrundelegung isotroper Temperaturfaktoren wurden *R*-Werte von 0,101 (**1**) bzw. 0,082 (**2**) erreicht, nach Berechnung der anisotropen Temperaturfaktoren konvergierten die *R*-Werte zu 0,076 bzw. 0,061, und nach der geometrischen Festlegung der Wasserstoffatomlagen zu 0,055 bzw. 0,053. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome¹⁹⁾ sowie den in Tab. 2 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren sowie der anisotropen Temperaturparameter findet sich in Zit.²⁰⁾. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76²¹⁾ auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

¹⁸⁾ A. F. Berndt und R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **16**, 118 (1963).

¹⁹⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).

²⁰⁾ Teil der geplanten Dissertation von S. Hoehne, Univ. Tübingen.

²¹⁾ G. Sheldrick, Univ. Cambridge 1976.