

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXVII¹⁾

Stereochemische Einflüsse auf den Übergang von monomeren Thiophosphinitomangan-Verbindungen $(OC)_4Mn(\eta^2-S \cdots PR_2)$ zu den dimeren Komplexen $[(OC)_4Mn(\mu-S \cdots PR_2)]_2$

Ekkehard Lindner* und Volker Käss

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

Eingegangen am 20. Juli 1989

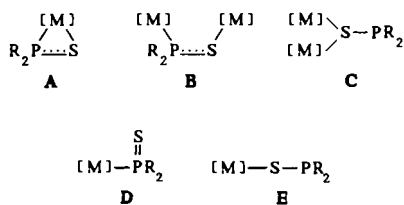
Key Words: Manganese complexes / Thiophosphinito complexes

Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXVII¹⁾ – Stereochemical Impacts on the Transition of Monomeric Thiophosphinito Manganese Compounds $(OC)_4Mn(\eta^2-S \cdots PR_2)$ to the Dimeric Complexes $[(OC)_4Mn(\mu-S \cdots PR_2)]_2$

The η^2 -thiophosphinito manganese complexes $(OC)_4Mn(\eta^2-S \cdots PR_2)$ (**3d, e**) and the dimeric complexes $[(OC)_4Mn(\mu-S \cdots PR_2)]_2$ (**4a–c, f**) are obtained from $BrMn(CO)_5$ (**1**) and the secondary phosphane sulfides $R_2P(S)H$ (**2a–f**) [$R = Me$ (**a**), Et (**b**), $n-Pr$ (**c**), $i-Pr$ (**d**), Cy (**e**), Ph (**f**)] in the presence of the auxiliary base $Et(i-Pr)_2N$ with elimination of CO . For the kinetic stabilization of **3d, e** sterically demanding substituents R at the phosphorus are suitable. The $Mn-S$ bond in **3e** is easily cleaved under CO pressure (100 bar) resulting in the formation of $(OC)_5Mn(\eta^1-PCy_2 \cdots S)$ (**5e**). The reaction $3e \rightleftharpoons 5e$ is reversible.

Bei der Cyclocotrimerisierung der $P \cdots S$ -Funktion mit elektronarmen Alkinen werden als Zwischenstufen Thiaphosphametallacyclopentadiene und entsprechende -bicycloheptadiene durchlaufen²⁾. Letztere bieten einen bequemen Zugang zu hochsubstituierten phosphor- und/oder schwefelhaltigen Heterocyclen³⁾. Tetracarbonylmangan-induzierte Cyclocotrimerisierungen lieferten die besten Ergebnisse und Ausbeuten^{2–7)}. Als Startverbindungen wurden bisher die dimeren Bis(μ -thiophosphinito)mangan-Komplexe $[(OC)_4Mn(\mu-S \cdots PR_2)]_2$ mit $R = Me, Ph$ ⁴⁾ eingesetzt, die mit den monomeren Spezies $(OC)_4Mn(\eta^2-S \cdots PR_2)$ im Gleichgewicht stehen. Durch Einführung der sterisch anspruchsvolleren Cyclohexylsubstituenten am Phosphor gelang inzwischen erstmals die kinetische Stabilisierung von $(OC)_4Mn(\eta^2-S \cdots PCy_2)$ ⁵⁾. Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Variation der Phosphor-gebundenen Substituenten, um die sterische Grenze für den Übergang der dimeren Komplexe $[(OC)_4Mn(\mu-S \cdots PR_2)]_2$ zu den Monomeren $(OC)_4Mn(\eta^2-S \cdots PR_2)$ zu finden. Entsprechende Untersuchungen wurden kürzlich am Cobalt durchgeführt⁶⁾.

Thiophosphinito-Liganden haben die Möglichkeit, über den Phosphor und/oder den Schwefel an Übergangsmetalle zu koordinieren.

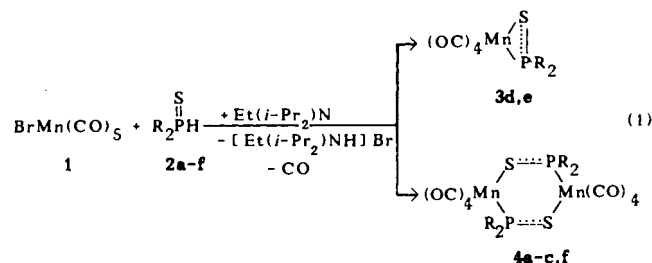


In **A**^{5–9)}, **B**^{10,11)} und **C**¹²⁾ fungiert die $P \cdots S$ -Einheit als Drei-, in **D**¹³⁾ und **E**¹⁴⁾ als Einelektronenligand. Im Rahmen der Cyclocotrimerisierung eine Rolle spielende Thiophosphinitometall-Komplexe lassen sich am besten mit Hilfe des Bindungsmodells **A** beschreiben.

Resultate und Diskussion

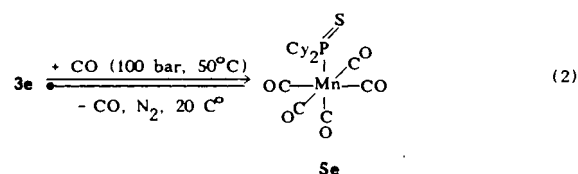
Für Cyclocotrimerisierungen der $R_2P \cdots S$ -Spezies mit Alkinen eignen sich vor allem 3d-Metalle, homologe Komplexe mit 4d- oder 5d-Metallen zeigen diese Reaktion nicht. Nachdem inzwischen auch die Synthese von $(OC)_4Mn(\eta^2-S \cdots PCy_2)$ gelang, kennt man in der 3d-Reihe entsprechende Komplexe nunmehr von Mangan⁵⁾, Eisen⁷⁾, Cobalt⁶⁾ und Nickel¹⁾. Die Strukturparameter variieren nur geringfügig, die $P \cdots S$ -Abstände liegen zwischen 197 und 202 pm und sind damit gegenüber einer Einfachbindung signifikant verkürzt. Generell findet man relativ lange Metall-Schwefel-Distanzen (241–245 pm), während sich die Metall-Phosphor-Bindungen im erwarteten Bereich (211–226 pm) bewegen. Geringere Unterschiede in den Bindungsabständen und -winkeln in den Mangan-, Eisen- und Cobalt-Verbindungen sind auf die unterschiedliche Geometrie des Zentralatoms und die verschiedenen Substituenten am Phosphor bzw. Liganden am Zentralatom zurückzuführen.

Um die Grenze zum Übergang Monomer \rightarrow Dimer zu finden, wurden verschiedene sekundäre Phosphansulfide $R_2P(S)H$ (**2a–g**) mit $BrMn(CO)_5$ (**1**) bei 60°C in Gegenwart einer Base umgesetzt.



R	Me ¹⁸⁾	Et	n-Pr	i-Pr	Cy ⁵⁾	Ph ¹⁸⁾	t-Bu
	a	b	c	d	e	f	g

Cy = cyclo-C₆H₁₁



Mit den beiden sterisch anspruchsvollen Substituenten $R = i\text{-Pr}$ und Cy (**2d**, **e**) erhält man die monomeren η^2 -Thiophosphinitomangan-Komplexe **3d**, **e**. Entsprechende Versuche mit dem Liganden **2g** führten nicht zum Ziel. Vermutlich ist mit zwei $t\text{-Bu}$ -Gruppen die Obergrenze sterischer Belastung erreicht. Bei der Einwirkung des Liganden **2d** auf **1** bildet sich in einer Nebenreaktion der nur durch HPLC abtrennbare Dithiophosphinato-Komplex $(\text{OC})_4\text{MnS}_2\text{P}(i\text{-Pr})_2^{9,15}$. Mit kleineren Resten am Phosphor wie $n\text{-Pr}$, Et , Me oder Ph (**2a–c**, **f**) erfolgt ausschließlich Dimerisierung zu den Komplexen $[(\text{OC})_4\text{Mn}(\mu\text{-S}\cdots\text{PR}_2)]_2$ (**4a–c**, **f**).

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (δ in ppm) und ausgewählte IR-Daten (in cm^{-1})

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^{\text{a)}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{b)}$			$\nu(\text{P}=\text{S})^{\text{c)}$	
3d	92.3	2072s	1998s	1984vs	1956vs	528m
3e ⁵⁾	82.1	2070s	2000s	1986vs	1958s	520w
4a ¹⁸⁾	39.8	2087w 2007vs	2075s 1995m	2018m 1968m	2011vs 1901w	523m
4b	62.1	2084w 2010vs	2072s 1989m	2029w 1958sh	2010sh 1955m	526m
4c	55.1	2083w 1988m	2071s 1960sh	2006sh 1955w	2003vs	528m
4f ¹⁸⁾	72.0	2078m 1959s	2017s	2003sh	1998vs	556m
5e		2127w	2045s	2005m		

a) THF, -30°C . — b) $n\text{-Hexan}$. — c) KBr.

Neben den Felddesorptions-Massenspektren erweisen sich vor allem die IR-Spektren im 5- μm -Bereich als diagnostisch für den monomeren bzw. dimeren Aufbau der Thiophosphinitomangan-Komplexe **3** bzw. **4**. Erstere zeigen vier, letztere bis zu acht CO-Absorptionen (vgl. Tab. 1). Offensichtlich ist das für $[(\text{OC})_4\text{Mn}(\mu\text{-S}\cdots\text{PMe}_2)]_2$ (**4a**) im festen Zustand durch eine Kristallstrukturbestimmung¹⁰ gefundene Symmetriezentrum im gelösten Zustand nicht mehr vorhanden. Die Bande für die $\text{P}\cdots\text{S}$ -Valenzschwingung läßt sich in den Spektren zwischen 520 und 556 cm^{-1} , entsprechend einem Mehrfachbindungscharakter, zuordnen.

Erwartungsgemäß erfährt $\delta^{31}\text{P}$ der $\text{R}_2\text{P}\cdots\text{S}$ -Liganden bei ihrer Koordination an das Mangan eine Tieffeldverschiebung von 30–40 ppm. Mit zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten R vergrößert sie sich und korreliert recht gut mit dem Tolman-Winkel. Da die η^2 -Thiophosphinitomangan-Komplexe **3d**, **e** nur mit den sperrigsten Liganden stabil sind, zeigen sie auch die größte ^{31}P -Verschiebung. Nimmt man Tolman-Werte für die tertiären Phosphane PR_3 als Maßstab, so erfolgt der Übergang $4 \rightarrow 3$ bei Winkeln zwischen 145° ($R = \text{Ph}$) und 160° ($R = i\text{-Pr}$). Berücksichtigt man die Ligandenprofile $\bar{\Theta}$ nach Immirzi und Musco^{16,17)}, so liegen die $\bar{\Theta}$ -Werte zwischen 128 und 139° .

Bei der Cyclocotrimerisierung der $\text{P}\cdots\text{S}$ -Einheit mit Alkinen in unpolaren Solventien spielt die Lösung der Mangan-Schwefel-Bindung eine Rolle, wobei die unterkoordinierte 16-Elektronenspezies durch ein Alkin stabilisiert wird. Um die Reaktivität der Mangan-Schwefel-Bindung zu untersuchen, wurde monomeres **3e** einem CO-Druck von 100 bar ausgesetzt. Dabei läßt sich IR-spektroskopisch die Öffnung der Mangan-Schwefel-Bindung und Bildung des Mangan-Komplexes $(\text{OC})_3\text{Mn}-\text{PCy}_2=\text{S}$ (**5e**) nachweisen. Die Reaktion ist reversibel, ohne Kohlenmonoxid-Gegendruck eliminiert nicht isolierbares **5e** leicht CO.

Zur kinetischen Stabilisierung von η^2 -Thiophosphinitometall-Komplexen eignen sich jedoch nicht nur Phosphor-gebundene Substituenten. Wie am Beispiel von Eisen und Cobalt gezeigt wurde, trägt auch die sterische Beanspruchung der Metallkoordinations-sphäre bei.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. V. K. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium. Der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter gereinigtem Argon und Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: FT-Spektrometer Bruker IFS 48. — ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 (Meßfrequenzen 80.13 bzw. 20.15 MHz; int. Standard TMS). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32.391 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $[\text{D}_6]$ Aceton). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000. — HPLC-Anlage: Sykam Pumpe S1000, Niederdruck-Gradientenmischer S8110, Programmgeber S2000 und UV/VIS-Spektralphotometer S3310 mit Wellenlängenschaltbox S2291, Shimadzu Integrator C-R3A, präparative HPLC-Säule (Länge 25 cm, Durchmesser 20 mm) (Fa. Bischoff), Polygosil-Si60 10 μm (Macherey und Nagel).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der monomeren und dimeren Thiophosphinitomangan-Komplexe **3d**, **e** bzw. **4b**, **c**: Bei 60°C werden je 10.0 mmol **2** und $\text{Et}(i\text{-Pr})_2\text{N}$ in 100 ml Diisopropylether zu einer Lösung von 10.0 mmol **1** in 100 ml Diisopropylether getropft. Es wird 1 h gerührt, anschließend das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml kaltem Methanol suspendiert, abfiltriert (P4) und mit Methanol gewaschen. Bei **3d** muß mittels HPLC ein Nebenprodukt abgetrennt werden [Laufmittel Petroether (Siedebereich $60\text{--}90^\circ\text{C}$), 1. Fraktion].

1. Tetracarbonyl(η^2 -diisopropylthiophosphinito)mangan(I) (**3d**): Einwaage 1.55 g (10.4 mmol) **2d**, 1.31 g (10.4 mmol) $\text{Et}(i\text{-Pr})_2\text{N}$ und 2.84 g (10.4 mmol) **1**. Ausb. 2.1 g (64%), Schmp. 53°C . — MS (FD, 8 kV): $m/z = 316$ (M^+). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.08\text{--}1.60$ (m, 12H, CH_3), 1.96–2.33 (m, 2H, CH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{MnO}_4\text{PS}$ (316.2) Ber. C 37.97 H 4.43 Mn 17.40 S 10.12
Gef. C 38.04 H 4.37 Mn 17.11 S 9.57

2. Tetracarbonyl(η^2 -dicyclohexylthiophosphinito)mangan(I) (**3e**): Einwaage 2.96 g (12.9 mmol) **2e**, 1.64 g (12.9 mmol) $\text{Et}(i\text{-Pr})_2\text{N}$ und 3.53 g (12.9 mmol) **1**. Ausb. 4.80 g (94%), Zers.-P. 128°C . — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (6, M^+), 340 (8, $\text{M} - 2\text{CO}$), 312 (34, $\text{M} - 3\text{CO}$), 284 (100, $\text{M} - 4\text{CO}$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.2\text{--}1.5$ (m, C_6H_{11}). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.63$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, C-2), 26.95 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, C-3), 27.35 (s, C-4), 29.82 (s, C-5), 32.01 (s, C-6), 41.00 (d, $^1J_{\text{PC}} = 16.7$ Hz, C-1).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{MnO}_4\text{PS}$ (396.3) Ber. C 48.49 H 5.59 Mn 13.88 S 8.09
Gef. C 48.55 H 5.88 Mn 13.64 S 8.36

3. Octacarbonylbis(μ -diethylthiophosphinito-S,P)dimangan(I) (**4b**): Einwaage 1.37 g (11.2 mmol) **2b**, 1.42 g (11.2 mmol) $\text{Et}(i\text{-Pr})_2\text{N}$ und 3.07 g (11.2 mmol) **1**. Ausb. 1.35 g (44%), Zers.-P. 113°C . — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 576 (0.5, M^+), 548 (0.7, $\text{M} - \text{CO}$), 464 (2.5, $\text{M} - 4\text{CO}$), 352 (12, $\text{M} - 8\text{CO}$), 288 (18, $\text{M}/2$), 260 (6,

M/2 - CO), 232 (20, M/2 - 2CO), 204 (22, M/2 - 3CO), 176 (70, M/2 - 4CO). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (dt, ¹J_{PH} = 16.6, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, CH₃), 1.93-2.47 (m, 4H, CH₂).

C₁₆H₂₀Mn₂O₈P₂S₂ (576.2)

Ber. C 33.33 H 3.47 Mn 19.10 S 11.11

Gef. C 33.04 H 3.65 Mn 19.37 S 11.44

4. *Octacarbonylbis(μ-dipropylthiophosphinito-S,P)dimangan(I)* (**4c**): Einwaage 1.53 g (10.2 mmol) **2c**, 1.30 g (10.2 mmol) Et(*i*-Pr)₂N und 2.80 g (10.2 mmol) **1**. Ausb. 1.49 g (46%), Zers.-P. 137°C. - MS (FD, 8 kV): *m/z* = 632 (M⁺). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06-1.25 (m, 6H, CH₃), 1.56-2.45 (m, 8H, -CH₂CH₂-).

C₂₀H₂₈Mn₂O₈P₂S₂ (632.4)

Ber. C 37.97 H 4.43 Mn 17.40 S 10.12

Gef. C 38.04 H 4.37 Mn 17.13 S 10.21

Nachweis von Pentacarbonyl(dicyclohexylthiophosphinito)mangan(I) (**5e**): Eine Lösung von 270 mg (0.68 mmol) **3e** in 50 ml Hexan wird im Autoklaven unter 100 bar CO-Druck gesetzt. Nach Erhitzen auf 50°C läßt sich **5e** IR-spektroskopisch nachweisen.

CAS-Registry-Nummern

1: 14516-54-2 / **3d**: 123541-82-2 / **3e**: 119208-87-6 / **4b**: 123541-83-3 / **4c**: 123541-84-4 / **5e**: 123541-85-5

¹⁾ LVI. Mitteilung: E. Lindner, A. Nothdurft, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

²⁾ E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **39** (1986) 237.

³⁾ E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 41.

⁴⁾ E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **91** (1979) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 534.

⁵⁾ E. Lindner, V. Käss, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **101** (1989) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 448.

⁶⁾ E. Lindner, K. E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller, M. Stängle, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1075.

⁷⁾ E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1984) 523.

⁸⁾ H. P. M. M. Ambrosius, J. H. Noordik, G. J. A. Ariaans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 832; D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 115; L. Gelmini, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 2647.

⁹⁾ M. T. Pinillos, M. P. Jarauta, D. Carmona, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **345** (1988) C13.

¹⁰⁾ E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne, A. Rau, *Z. Naturforsch., Teil B* **36** (1981) 1487.

¹¹⁾ M. T. Pinillos, M. P. Jarauta, L. A. Oro, A. Tiripichio, M. Tiripichio-Camellini, *J. Organomet. Chem.* **339** (1988) 181; E. Lindner, F. Bouachir, W. Hiller, *ibid.* **219** (1981) C37.

¹²⁾ R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5604.

¹³⁾ E. Lindner, C.-P. Krieg, *J. Organomet. Chem.* **269** (1984) 65; W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *ibid.* **220** (1981) C1.

¹⁴⁾ V. Marsala, F. Faraone, P. Piraino, *J. Organomet. Chem.* **133** (1977) 301.

¹⁵⁾ E. Lindner, K.-M. Matejcek, *J. Organomet. Chem.* **29** (1971) 283.

¹⁶⁾ C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77** (1977) 313; T. Bartik, T. Himmeler, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 343.

¹⁷⁾ A. Immirzi, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **25** (1977) L41.

¹⁸⁾ E. Lindner, B. Schilling, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3889.