

Preliminary communication

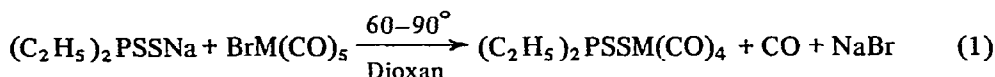
Darstellung und Eigenschaften von Tetracarbonyl(diäthylthiophosphinat)-mangan und -rhenium

E. LINDNER und K.-M. MATEJCEK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 31. Juli 1970)

Durch Einwirkung von Natriumdiäthylthiophosphinat auf $\text{BrM}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re) gemäss:

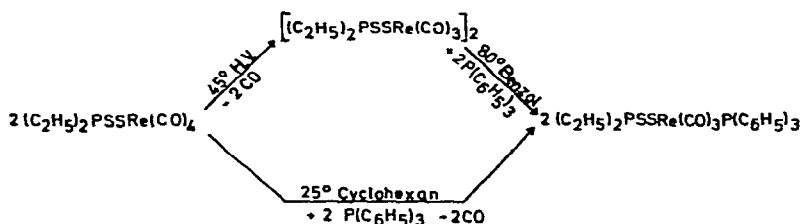


erhielten wir die noch unbekanntenen orangegelben bzw. farblosen, monomeren Komplexe Tetracarbonyl(diäthylthiophosphinat)mangan (Schmp. 41°) und Tetracarbonyl(diäthylthiophosphinat)rhenium (Schmp. 67°). (Für $\text{M} = \text{Mn}$: gef.: C, 30.85; H, 3.27; S, 20.12; Mn, 17.01; Mol.-Gew. osmom. in Benzol, 310. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{MnO}_4\text{PS}_2$ ber.: C, 30.01; H, 3.15; S, 20.03; Mn, 17.16%; Mol.-Gew., 320.204. Für $\text{M} = \text{Re}$: gef.: C, 21.51; H, 2.34; S, 13.85; Re, 40.07; $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{PReS}_2$ ber.: C, 21.58; H, 2.23; S, 14.20; Re, 41.24%.)

Die IR-Spektren sind im Bereich endständiger CO-Gruppen (Lsg. n-Hexan) durch vier scharfe Absorptionen der irreduziblen Darstellungen $2A_1 + B_1 + B_2$ charakterisiert. $\text{M} = \text{Mn}$: 2092 m, 2014 sst, 2000 st, 1963 st—sst; $\text{M} = \text{Re}$: 2110 m, 2005 sst, 1990 st, 1952 sst; (in cm^{-1}). Damit umgeben die CO-Moleküle das Übergangsmetall in *cis*-Stellung (Punktgruppe C_{2v}), womit die gleiche Symmetrie vorliegt, wie in den ähnlich gebauten Dithiocarboxylatkomplexen¹. Die asymmetrischen und symmetrischen PS_2 -Valenzschwingungen absorbieren im Bereich von $600-700 \text{ cm}^{-1}$. Das Massenspektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ zeigt, bezogen auf ^{187}Re , u.a. neben dem Molekülpeak (452) die jeweils um ein CO ärmeren Bruchstücke: $\text{M}-\text{CO}^+ = 424$; $\text{M}-2\text{CO}^+ = 396$; $\text{M}-3\text{CO}^+ = 368$; $\text{M}-4\text{CO}^+ = 340$. Der intensive Peak bei 282 ist der PS_2Re^+ -Fragmentierung zuzuschreiben.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$ lässt sich bei $30-40^\circ$ im Hochvakuum sublimieren und erweist sich in nahezu allen organischen Solventien als löslich. Grundsätzlich kann auch $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ bei $40-50^\circ$ im Hochvakuum sublimiert werden, allerdings nur zu ca. 10%. Bei dem schwerlöslichen Rückstand handelt es sich nach der Elementaranalyse (gef.: C, 19.42; H, 2.55; S, 14.57; ber.: C, 19.85; H, 2.38; S, 15.14%) und der IR-Daten [$\nu(\text{C}-\text{O})$: 2020 st, 1923 st, 1900 sst cm^{-1} (fest/KBr)] und auf Grund von Massenspektren um das dimere $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$, das mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ reagiert. (Gef.: C, 44.14; H, 3.60; S, 8.62; ber.: C, 43.79;

H, 3.67; S, 9.35%.) Die gleiche Verbindung erhält man auch aus $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ und $P(C_6H_5)_3$ durch Substitution.



Die entsprechenden Diphenyldithiophosphinatkomplexe des Mangans³ und Rhenium bilden sich auf analogem Wege entsprechend Gleichung (1). Hierüber wird demnächst ausführlich berichtet².

Insgesamt fällt auf, dass die Dithiophosphinatkomplexe im Vergleich zu den tief-farbigen Dithiocarboxylatderivaten farblos sind oder, wie im Falle des Mangans, nur die Eigenfarbe des $Mn(CO)_4$ -Restes zeigen. Diese Erscheinung führen wir auf den Ersatz von Kohlenstoff durch Phosphor zurück, der in den oben genannten Verbindungen, infolge seiner sp^3 -Hybridisierung, über keine freien p -Orbitale mehr verfügt.

DANK

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir verbindlichst für die Förderung dieser Arbeit. Unser Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E. Lindner, R. Grimmer und H. Weber, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 209; *Angew. Chem.*, 82 (1970) 639; E. Lindner und R. Grimmer, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 E. Lindner und K.-M. Matejcek, Publikation in Vorbereitung.
- 3 R.L. Lambert und T.A. Manuel, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1287.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) C57–C58