

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON SUBSTITUIERTEN MANGAN-CARBONYL-KOMPLEXEN MIT FUNKTIONELLEN SH-GRUPPEN AM LIGANDEN

EKKEHARD LINDNER und HANS DREHER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Oktober 1972)

SUMMARY

Novel substitution products of bromopentacarbonylmanganese with functional SH groups at the phosphine ligand are obtained by reaction of the phosphine sulphides $R_2P(S)H$ ($R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) with $BrMn(CO)_5$. The presence of SH groups is detected not only chemically by S-methylation with CH_2N_2 but also 1H NMR, mass and IR spectroscopically.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Reaktion der Phosphinsulfide $R_2P(S)H$ ($R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) mit $BrMn(CO)_5$ werden neuartige Substitutionsprodukte des Brommangancarbonyls mit funktionellen SH-Gruppen am Phosphinliganden erhalten. Das Vorliegen von SH-Gruppen lässt sich sowohl chemisch durch S-Methylierung mit CH_2N_2 als auch 1H NMR-, massen- und IR-spektroskopisch nachweisen.

EINLEITUNG

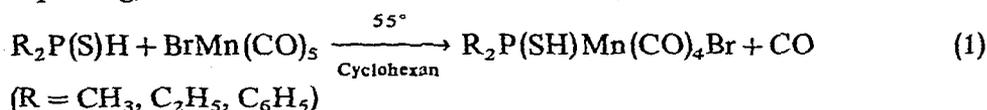
In einer Reihe von Arbeiten wurde bereits früher eingehend und systematisch über das Verhalten von aliphatischen, aromatischen sowie perfluorierten Säurehalogeniden und -anhydriden gegenüber Lewis-Basen berichtet¹. Als solche kamen vor allem Carbonylmetallate²⁻⁶ sowie phosphor- und arsenorganische Verbindungen des Typs $NaM(C_6H_5)_2$ ($M=P^{7-12}, As^{10}$) in Frage. Schliesslich wurden diese Untersuchungen auch auf zinnorganische Lewis-Basen ausgedehnt¹³. Als besonders interessant erwies sich das Verhalten von Thioacylhalogeniden^{1,14} gegenüber Lewis-Basen. So erhält man bei der Umsetzung von C_6H_5CSCl mit $Na[Mn(CO)_5]$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer und -temperatur die trimeren, tetrameren und polymeren Tetracarbonyl(thiobenzoyl)mangan-Komplexe $[C_6H_5CSMn(CO)_4]_n$ ($n=3, 4, \infty$), mit alternierenden Mn-C-S-Mn-Verknüpfungen, die aufgrund spektroskopischer Untersuchungen entweder als Thioketon- oder Thiocarben-Komplexe aufzufassen sind. Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen schien es nun von Interesse, der alternierenden Mn-C-S-Mn-Verknüpfung eine entsprechende mit Mn-P-S-Mn-Bindung vergleichend an die Seite zu stellen. Setzt man jedoch hierzu

$(\text{CH}_3)_2\text{P(S)Br}$ mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ um, so erhält man lediglich Tetramethyldiphosphindisulfid und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Eine weitere Möglichkeit für die Knüpfung von Mn-P-S-Mn-Einheiten sollte sich durch Reaktion von Diorganylphosphinsulfiden mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ ergeben. Indessen beobachtet man nicht die gewünschte HBr-Abspaltung, vielmehr bilden sich primär organophosphinhaltige Manganverbindungen mit funktionellen SH-Gruppen am Liganden, über deren Darstellung und Eigenschaften im folgenden berichtet wird.

RESULTATE UND DISKUSSION

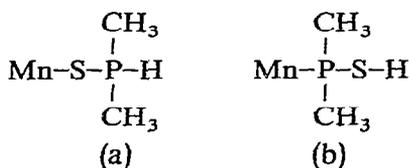
I. Umsetzung von Diorganylphosphinsulfiden mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$

Lässt man die Phosphinsulfide $\text{R}_2\text{P(S)H}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) auf $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ in Cyclohexan bei 55° einwirken, so stellt man überraschenderweise keine HBr-Abspaltung, sondern nur CO-Substitution fest:



Die in guten Ausbeuten anfallenden, orangefarbenen Tetracarbonyl(diorganylmercaptophosphin)(brom)mangan-Verbindungen sind im Falle von $\text{R} = \text{CH}_3$ und C_2H_5 sublimierbar und schmelzen unter Zersetzung bei 79° ($\text{R} = \text{CH}_3$), 40° ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) bzw. 75° ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Alle Komplexe lösen sich gut in CCl_4 oder CS_2 und in stärker polaren Lösungsmitteln wie Äther oder Aceton. In unpolaren Solvenzien wie Cyclohexan oder Petroläther sind sie weniger gut löslich; an der Luft zersetzen sie sich ziemlich rasch.

Für die Bindung des Liganden an das zentrale Manganatom sind grundsätzlich zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, nämlich eine Verknüpfung über Schwefel (a) oder über den Phosphor (b):



(a) würde sich aus der Struktur des freien Liganden ergeben, der nach verschiedenen Untersuchungen als Thiophosphinige Säure mit P-H-Bindung vorliegt¹⁵. Dieser weist im IR-Spektrum bei 2348 cm^{-1} eine scharfe Bande auf (vgl. Tabelle 4), die aufgrund ihrer relativ langwelligen Lage als P-H-Valenzschwingung zu interpretieren ist. Auch die Lage der P-S-Valenzschwingung (594 cm^{-1} , Lösung CCl_4) ist im Einklang mit einer P=S-Bindung mit endständigem Schwefel. Tatsächlich liegt in Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Komplexen in der Regel eine Phosphor-Chalkogen-Metall-Brücke vor¹⁶.

Die im folgenden und später noch ausführlich diskutierten $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Raman-Spektren zeigen jedoch eindeutig, dass die Koordination ausschliesslich über den Phosphor erfolgt (b). Offensichtlich liegt also in den Liganden R_2PSH eine Tautomerie vor, wobei das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Thiophosphinigen Säure liegt:



In dem Masse, wie das im Gleichgewicht befindliche Diorganylmercaptophosphin gemäss Gl. (1) mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ reagiert, wird es entsprechend Gl. (2) nachgebildet.

Fig. 1 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum am Beispiel des $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ in CDCl_3 .

Man beobachtet ein durch die ^{31}P -Kopplung verdoppeltes Signal der Methylgruppen und ebenso ein Dublett für das einzelne Proton. Die Integration der Methylprotonen zu diesem Wasserstoffatom liefert das geforderte Verhältnis von 6/1. Auch die Kopplungskonstante zwischen dem P-Atom und den Protonen der Methylgruppe zeigt den erwarteten Wert (vgl. Tabelle 1). Bei einer direkten Knüpfung des Protons an den vierbindigen Phosphor gemäss (a) müsste erfahrungsgemäss eine sehr starke Kopplung mit einer Konstanten von 500–700 Hz auftreten. Da hier aber nur eine schwache Wechselwirkung vorliegt, muss auf eine P–SH-Verknüpfung geschlossen werden. Für P–XH Anordnungen (X = nicht NMR-aktives Atom) liegt die Kopplungskonstante gewöhnlich im Bereich von 5–20 Hz^{17,18}.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ (Lösung CDCl_3 , Standard TMS) zeigt bei 3.5 ppm ein schwaches, kaum aufgelöstes Signal, welches zweifelsfrei dem einzelnen Proton der P–SH Gruppierung entspricht. Das gleiche Dublett erscheint im Falle der Phenylverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ bei 5.0 ppm sehr gut aufgelöst (vgl. Tabelle 1). Die Signalgruppe bei 7.1 ppm ist auf die Phenylprotonen zurückzuführen. Das Intensitätsverhältnis dieser Protonen zum einzelnen Wasserstoffatom liegt recht genau bei 10/1. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ wurde auch massenspektroskopisch untersucht (vgl. Tabelle 2).

Entsprechend den beiden Bromisotopen 79 und 81 treten für jedes bromhaltige Fragment zwei Peaks auf. Ausgehend vom Molekülpeak sind zwei Fragmentierungswege zu beobachten. Einerseits wird zuerst HBr abgespalten, das entstandene Bruchstück gibt dann sukzessive CO ab. Andererseits wird vom Molekülpeak aus

TABELLE 1

KOPPLUNGSKONSTANTEN UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER VEREINDUNGEN $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ UND $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ IN CDCl_3 (STANDARD TMS)

Verbindung	Kopplungskonstanten <i>J</i> (Hz)		Chemische Verschiebungen δ (in ppm)		
	<i>J</i> (PCH)	<i>J</i> (PSH)	–CH ₃	–C ₆ H ₅	–SH
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$	8	4.5	2.0		3.7
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$		4.0		7.1	5.0

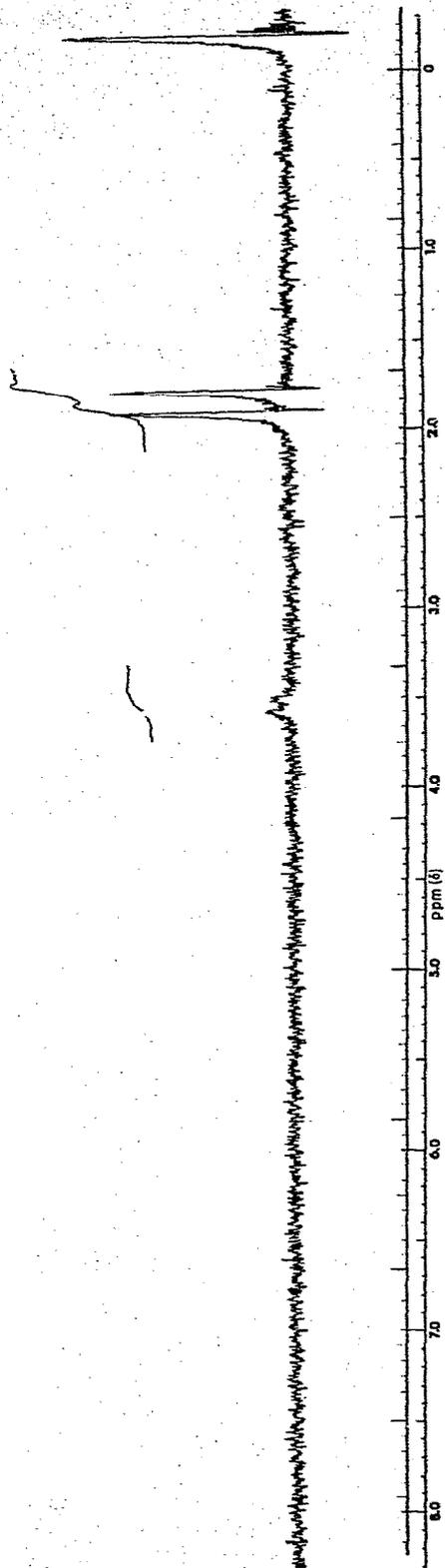


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum von (CH₃)₂P(SH)Mn(CO)₄Br in CDCl₃ (Standard TMS).

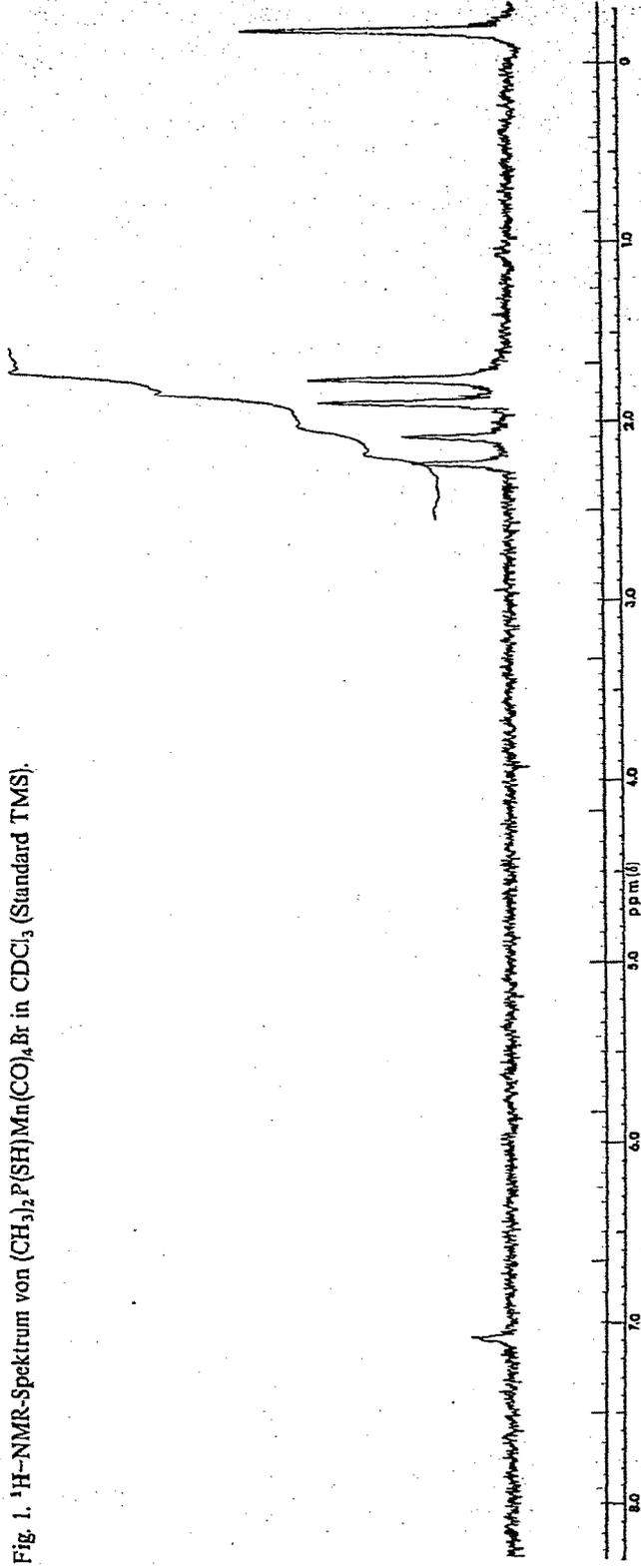


Fig. 2. ¹H-NMR-Spektrum von (CH₃)₂P(SCH₃)Mn(CO)₄Br in CDCl₃ (Standard TMS).

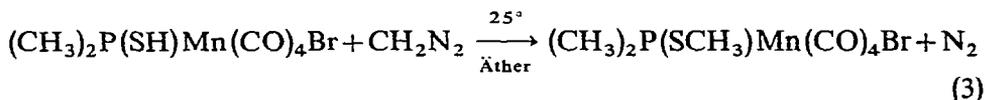
TABELLE 2.

EINIGE CHARAKTERISTISCHE PEAKS IM MASSENSPEKTRUM VON $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$

<i>m/e</i>	Zuordnung
342, 340	M^+
286, 284	$(M - 2\text{CO})^+$
260	$(M - \text{HBr})^+$
258, 256	$(M - 3\text{CO})^+$
232	$(\text{CH}_3)_2\text{SPMn}(\text{CO})_3^+$
230, 228	$(M - 4\text{CO})^+$
229, 227	$(\text{CH}_3)_2\text{SPMnBr}^+$
214, 212	$\text{CH}_3\text{SPMnBr}^+$
204	$(\text{CH}_3)_2\text{SPMn}(\text{CO})_2^+$
197, 195	$(\text{CH}_3)_2\text{PMnBr}^+$
176	$(\text{CH}_3)_2\text{SPMn}(\text{CO})^+$
149	$(\text{CH}_3)_2\text{HSPMn}^+$
148	$(\text{CH}_3)_2\text{SPMn}^+$
94	$(\text{CH}_3)_2\text{PSH}^+$
79	CH_3PSH^+

sofort CO abgespalten. Hierbei kann das Bruchstück $(M-\text{CO})^+$ nicht beobachtet werden.

Dass in den gemäss Gleichung (1) gebildeten Mangan-Komplexen tatsächlich eine SH-Gruppe vorliegt, lässt sich auch chemisch beweisen. Lässt man in Äther gelöstes Diazomethan bei 25° zu einer ätherischen Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ tropfen, so bildet sich gemäss



unter N_2 -Entwicklung ein S-methyliertes Produkt. Die Reinigung des orangefarbenen Tetracarbonyl (dimethyl-methylthiophosphin) (brom) mangan-Komplexes erfolgt durch Sublimation bei 35° im Hochvakuum. Er schmilzt bei 40° und löst sich in allen organischen Solvenzien.

Zur Klärung der Strukturverhältnisse dient vor allem ein ^1H -NMR-spektroskopischer Vergleich von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$. Durch die Kopplung der Methylprotonen mit dem Phosphoratom liegen zwei Dubletts vor. Während die Protonen der direkt an den Phosphor gebundenen Methylgruppen an gleicher Stelle erscheinen wie im Spektrum der SH-Verbindung, ist das Signal der Protonen der an das Schwefelatom gebundenen Methylgruppe gegenüber dem SH-Signal erwartungsgemäss nach höherem Feld verschoben (vgl. Fig. 2 und Tabelle 3).

Die Konstante ist, wie bei ^{31}P -Kopplung zu erwarten, für die β -ständigen H-Atome grösser als für die α -gebundenen¹⁹.

Die Integration der Methylprotonen am Phosphor zu denjenigen am Schwefel ergibt exakt das Verhältnis von 2/1. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen gehen aus Tabelle 3 hervor.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass P. M. Treichel und Mitarbeiter vor

TABELLE 3

KOPPLUNGSKONSTANTEN UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ IN CDCl_3 (STANDARD TMS)

Kopplungskonstanten J (Hz)		Chemische Verschiebungen δ (ppm)	
$J(\text{PCH})$	$J(\text{PSCH})$	$-\text{CH}_3$	$-\text{SCH}_3$
8	9,5	2,0	2,3

kurzem ähnliche Reaktionen an phosphinsubstituierten Metallcarbonyl-Systemen durchgeführt haben; diese enthielten Liganden mit einer funktionellen P-H-Gruppierung, welche sich ebenfalls methylieren lässt²⁰.

II. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

In Tabelle 4 sind die charakteristischen Absorptionsbanden der IR-Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ an-

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (in cm^{-1}) DES LIGANDEN $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ UND DER THIOPHOSPHINSUBSTITUIERTEN KOMPLEXE $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ UND $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})\text{H}$	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{SCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$	Zuordnung
Phase: Lösung/ CCl_4 2992 m 2916 m	Phase: fest/ KBr 2984 ss 2905 ss	Phase: fest/ KBr 2953 sch	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{P}$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{P}$
		2924 s 2852 ss	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S}$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
2348 st	2473 s-m, b		$\nu(\text{S-H})$ $\nu(\text{P-H})$
	Phase: Lösung/ CCl_4 2094 m 2034 st 2021 sst 1962 st	Phase: Lösung/ CCl_4 2094 m 2029 st 2013 sst 1968 st	$\nu(\text{C-O}) (A')$ $\nu(\text{C-O}) (A')$ $\nu(\text{C-O}) (A'')$ $\nu(\text{C-O}) (A')$
	Phase: fest/ KBr	Phase: fest/ KBr	
1418 sst, 1410 st	1420 s, 1408 sch	1475 ss, 1465 ss 1420 s, 1406 ss 1318 ss	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S}$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{P}$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
1295 st, 1286 st 1010 sst, 948 st-ss, 855 st	1302 ss, 1284 s 957 m, 922 m, 852 s	1292 ss, 1282 s 948 m, 904 m, 848 s	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{P}$ $\rho(\text{CH}_3)/\text{P}$
	736 s-m, 698 m	732 s, 702 s-m 692 s-m	$\nu(\text{PC}_2)$ $\nu(\text{C-S})$
	657 m-st, 637 m-st, 622 m-st	667 m-st, 635 m-st, 625 m-st	$\delta(\text{Mn-C-O})$
594 st	508 m oder 457 m	498 s-m oder 460 s-m	$\nu(\text{P-S})$

gegeben. Auch die IR-Spektren beweisen eindeutig das Vorliegen einer SH-Gruppierung im Mangankomplex. Hierfür spricht die gegenüber $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ um mehr als 100 Wellenzahlen nach höheren Frequenzen verschobene S-H-Absorption²¹ bei 2473 cm^{-1} . Im Raman-Spektrum einer CS_2 -Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ tritt bei 2475 cm^{-1} eine Bande mittlerer Intensität auf, die im Festkörper-Raman-Spektrum ziemlich schwach bei 2473 cm^{-1} erscheint. Auch diese Daten weisen auf eine PS-H-Verknüpfung hin.

Im $5\text{ }\mu$ -Bereich beobachtet man im IR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ vier intensive Banden, die endständigen CO-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 3A' + A''$ (Punktgruppe C_s) entsprechen. Auffallend ist, dass die symmetrische Streckschwingung der cis-ständigen CO-Gruppen bei höheren Frequenzen absorbiert, als die asymmetrische Streckschwingung der axialen CO-Gruppen (Rasse A''). Aufgrund dieser Tatsache lassen sich für den Phosphin-Liganden gute π -Akzeptor Eigenschaften ableiten. Für eine verstärkte Mn-P-Bindung spricht auch die relativ kurzwellige Lage der C-O-Banden. Gleichzeitig sollte auch eine gegenüber dem freien Liganden langwellig verschobene Absorption der P-S-Bindung erwartet werden, was auch tatsächlich bestätigt wird. Während $\nu(\text{P-S})$ im Falle von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ bei 594 cm^{-1} absorbiert, tritt diese Bande im Mangan-Komplex langwellig verschoben bei 508 oder 457 cm^{-1} auf.

In Tabelle 4 sind auch die sehr charakteristischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen sowohl im freien Liganden als auch im Mangan-Komplex angegeben. Bei $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ lässt sich $\nu(\text{PC}_2)$ recht eindeutig zuordnen²². Schliesslich sind auch im Bereich von $660\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ die intensiven Mn-C-O-Deformationsschwingungen festgelegt.

Im IR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ tritt zwischen 2900 und 2100 cm^{-1} keine Absorption mehr auf. Eindeutig zuordnen lassen sich aber jetzt die Banden für die asymmetrische und symmetrische CH_3 -Valenzschwingung der Methylgruppe, die an den Schwefel gebunden ist. Sie erscheinen mit grösserer Intensität als die Absorptionen derjenigen Methylgruppen, welche an den Phosphor geknüpft sind. Bezüglich Anzahl und Lage der C-O-Valenzschwingungsbanden hat sich erwartungsgemäss gegenüber $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ kaum etwas geändert.

Neben $\nu(\text{PC}_2)$ wird im Spektrum der methylierten Verbindung bei 692 cm^{-1} eine weitere Bande festgestellt, die auf eine C-S-Valenzschwingung zurückzuführen ist. Die Mn-C-O-Deformationsschwingungen bleiben praktisch lagekonstant.

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ (vgl. Tabelle 5) sind demjenigen von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ in wesentlichen Punkten an die Seite zu stellen. Auch hier beobachtet man zwischen 2100 und 1960 cm^{-1} vier starke Banden, die $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 3A' + A''$ entsprechen. Zur besseren Auflösung der Banden wurde das Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ im $5\text{ }\mu$ -Bereich auch in Cyclohexan gemessen. Zur Vervollständigung sind in Tabelle 5 neben den S-H-Banden auch die Frequenzen für die Absorptionen der Mn-C-O-Deformations- und P-S-Valenzschwingungen aufgenommen ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$: $\nu(\text{P-H}) = 2368\text{ s-m}$; $\nu(\text{P=S}) = 635\text{ sst}$, in cm^{-1} , fest KBr).

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE FREQUENZEN (in cm^{-1}) VON $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ UND $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$	Zuordnung	Phase
2473 ss	2460 ss-s	$\nu(\text{S-H})$	fest/KBr
2096 m	2096 m	$\nu(\text{C-O}) (A')$	Lösung/ CCl_4
2030 st	2030 sch	$\nu(\text{C-O}) (A')$	
2019 sst	2024 sst	$\nu(\text{C-O}) (A'')$	
1960 st	1962 st	$\nu(\text{C-O}) (A')$	
	2096 m	$\nu(\text{C-O}) (A')$	Lösung/
	2030 st	$\nu(\text{C-O}) (A')$	Cyclohexan
	2023 sst	$\nu(\text{C-O}) (A'')$	
	1969 st	$\nu(\text{C-O}) (A')$	
755 s-m, 686 s-m		$\nu(\text{PC}_2)$	fest/KBr
657 m-st, 637 m-st, 625 m-st	652 m-st, 635 m-st, 620 m-st	$\delta(\text{Mn-C-O})$	
456 s	507 s	$\nu(\text{P-S})$	

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen werden in Schlenkrohren unter Ausschluss von Luft-sauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem N_2 durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel sind getrocknet und N_2 -gesättigt.

I. Tetracarbonyl(dimethylmercaptophosphin)(brom)mangan

Zu 514 mg (5.47 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ gibt man 50 ml Cyclohexan und 1.504 mg (5.47 mMol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$. Man erwärmt die Mischung unter Rühren auf $55-60^\circ$ und hält diese Temperatur bis zur Beendigung der Gasentwicklung aufrecht (ca. 1 Stde.). Nach dem Abkühlen wird filtriert (G 3) und mit warmem Cyclohexan solange gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in wenig Petroläther aufgenommen und für kurze Zeit auf 60° erwärmt. Die warme Lösung wird filtriert (G 3) und das Filtrat auf 0° abgekühlt, wobei $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ in orangefarbenen, nadelförmigen Kristallen anfällt. Ausbeute etwa 60%. (Gef.: Br, 23.79; C, 21.42; H, 2.29; Mn, 15.61; S, 9.08; Mol.-Gew. osmom. in Chloroform 355. $\text{BrC}_6\text{H}_7\text{MnO}_4\text{PS}$ ber.: Br, 23.43; C, 21.13; H, 2.07; Mn, 16.11; S, 9.40%; Mol.-Gew., 341.003.)

II. Tetracarbonyl(diäthylmercaptophosphin)(brom)mangan

Zu 527 mg (4.32 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ gibt man 1.188 mg (4.32 mMol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und 50 ml Cyclohexan. Man rührt und erwärmt ca. 1 Stde. auf 55° bis zum Ende der Gasentwicklung. Der weitere Arbeitsgang entspricht der Vorschrift zur Isolierung von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SH})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$. Die orangefarbenen, nadelförmigen Kristalle erhält man in einer Ausbeute von etwa 60%. (Gef.: Br, 21.48; C, 26.95; H, 3.31; Mn, 14.38; S, 8.39. $\text{BrC}_8\text{H}_{11}\text{MnO}_4\text{PS}$ ber.: Br, 21.65; C, 26.04; H, 3.00; Mn, 14.89; S, 8.69%.)

III. Tetracarbonyl(diphenylmercaptophosphin)(brom)mangan

Zu 678 mg (3.11 mMol) $(C_6H_5)_2P(S)H$ gibt man 855 mg (3.11 mMol) $BrMn(CO)_5$ und 50 ml Cyclohexan. Die Mischung wird unter Rühren auf 60° erwärmt und bis zum Ende der Gasentwicklung bei dieser Temperatur belassen (ca. 2 Stdn.). Die weitere Aufarbeitung entspricht dem bei der Isolierung von $(CH_3)_2P(S)Mn(CO)_4Br$ angewandten Verfahren. Man erhält orangefarbene, büschelförmige Kristalle in einer Ausbeute von etwa 60%. (Gef.: Br, 17.69; C, 41.79; H, 2.93; Mn, 12.44; S, 6.64. $BrC_{16}H_{11}MnO_4PS$ ber.: Br, 17.18; C, 41.31; H, 2.38; Mn, 11.81; S, 6.89%.)

IV. Tetracarbonyl(dimethyl-methylthiophosphin)(brom)mangan

Das aus Nitrosomethylharnstoff und KOH-Lösung in Äther dargestellte Diazomethan wird 3 Stdn. über festem KOH getrocknet und dann tropfenweise zu einer ätherischen Lösung von $(CH_3)_2P(S)Mn(CO)_4Br$ gegeben. Man arbeitet bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren. Wenn keine N_2 -Entwicklung mehr zu beobachten ist, wird noch ein kleiner Überschuss Diazomethan zugegeben und $\frac{1}{2}$ Stde. weitergerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende rote Öl durch Ausfrieren verfestigt. Durch Sublimation bei 35° erhält man das reine orangegelbe Produkt. Die Ausbeute beträgt etwa 40%. (Gef.: Br, 22.61; C, 23.92; H, 2.81; Mn, 15.92; S, 9.04. $BrC_7H_9MnO_4PS$ ber.: Br, 22.51; C, 23.68; H, 2.56; Mn, 15.47; S, 9.03%.)

V. 1H -NMR-, Massen-, IR- und Raman-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät A 60 der Firma Varian bei einer Frequenz von 60 MHz und Tetramethylsilan als Standard aufgenommen. Die Aufnahme des Massenspektrums erfolgte mit einem Spektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4B. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer. Das Ramanspektrum wurde mit einem Coderg Spektralphotometer, Modell PH 1, mit Helium-Neon-Laser aufgenommen.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E. Lindner, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 143; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 114.
- 2 W. Hieber, W. Beck und E. Lindner, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 229.
- 3 W. Hieber und E. Lindner, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2042.
- 4 E. Lindner und H. Weber, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 752; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 727.
- 5 E. Lindner und H. Weber, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 1243.
- 6 E. Lindner, H. Weber und G. Vitzthum, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 431.
- 7 K. Issleib und E. Priebe, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 3183.
- 8 K. Issleib und O. Löw, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 346 (1966) 241.
- 9 E. Lindner und H. Kranz, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 675.
- 10 E. Lindner und H. Kranz, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3438.
- 11 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 376 (1970) 28.
- 12 E. Lindner und H.-D. Ebert, *Z. Naturforsch. B*, 26 (1971) 733.

- 13 E. Lindner und U. Kunze, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P19.
- 14 E. Lindner, H. Weber und H.-G. Karmann, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 303.
- 15 L. Maier, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1965, S. 61.
- 16 F. A. Cotton, R. D. Barnes und E. Bannister, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2199.
- 17 R. A. Y. Jones und A. R. Katritzky, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 60.
- 18 J. R. van Wazer und J. A. Letcher, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, Wiley-Interscience, New York, 1967, S. 221.
- 19 J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1966, S. 1052.
- 20 P. M. Treichel, W. M. Douglas und W. K. Dean, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1615.
- 21 L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, 2. Aufl., Methuen, London, Wiley, New York, 1966, S. 350.
- 22 J. Goubeau und D. Langhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 338 (1965) 163.