

## DAS KOMPLEXCHEMISCHE VERHALTEN VON DITHIOPHOSPHINATEN GEGENÜBER METALLEN NIEDRIGER OXYDATIONSSTUFE

EKKEHARD LINDNER UND KLAUS-MICHAEL MATEJCEK

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

(Eingegangen den 22. Dezember 1970)

### SUMMARY

Partially unknown diorganodithiophosphinate complexes of manganese and rhenium are obtained by reaction of sodium diethyl- or diphenyldithiophosphinate with  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  or  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ .  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$  is also formed by photochemical reaction of  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SS}(\text{S})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  with  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ . CO is reversibly eliminated by the same compound, yielding the dimeric  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$ . The structure and bonding of the new compounds are discussed on the basis of their mass,  $^{31}\text{P}$  NMR, IR and Raman spectra.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Natrium-diäthyl- bzw. -diphenyldithiophosphinat mit  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  bzw.  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  werden zum Teil noch unbekannte Diorganodithiophosphinato-Komplexe des Mangans und Rheniums erhalten.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$  bildet sich auch bei der photochemischen Reaktion von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SS}(\text{S})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ . Die gleiche Verbindung spaltet reversibel CO ab, wobei sich das dimere  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$  bildet. Die Struktur- und Bindungsverhältnisse der neuen Komplexe werden mit Hilfe ihrer Massen-,  $^{31}\text{P}$ -NMR-, IR- und Raman-Spektren diskutiert.

---

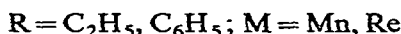
### EINLEITUNG

Über Dithiophosphinato-Komplexe von Übergangsmetallen in höheren Oxydationsstufen ist bereits in mehreren Arbeiten von Kuchen und Mitarbeitern eingehend berichtet worden<sup>1</sup>. Entsprechende Komplexe, in denen die Koordinationszentren niedrige formale Wertigkeitsstufen aufweisen, sind dagegen noch relativ wenig bekannt. So erschien 1968 von Ruff und Lustig<sup>2</sup> eine Arbeit über Difluordithiophosphato-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe. Ein Jahr später wurde von Lustig<sup>3</sup> das komplex-chemische Verhalten des von Roesky, Tebbe und Muettert<sup>4</sup> erstmals isolierten  $\text{F}_2\text{PSS}^-$ -Liganden auch gegenüber Organoeisenverbindungen untersucht. Schliesslich beschrieben Lambert und Manuel<sup>5</sup> das komplexchemische Verhalten von Dithiophosphat- und Dithiophosphinat-Liganden auch gegenüber Metallen der VII. Nebengruppe, insbesondere Mangan. Die bisher in der VII. Nebengruppe diesbezüglich gefundenen Ergebnisse erscheinen jedoch

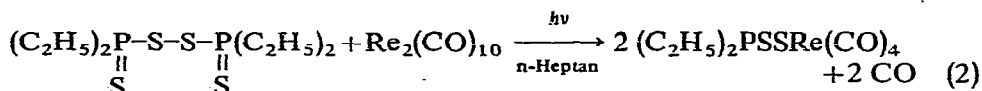
unvollständig, sodass es nahe lag, das systematische Verhalten von Dithiophosphinat-Liganden gegenüber Mangan- und Rheniumverbindungen zu studieren, in denen den genannten Metallen die formale Oxydationsstufe +I zukommt. Derartige Untersuchungen schienen schon deshalb von besonderem Interesse zu sein, weil im eigenen Arbeitskreis die ähnlich zusammengesetzten Dithiocarboxylato-Komplexe von Mangan und Rhenium dargestellt worden sind<sup>6-8</sup>.

#### I. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Setzt man  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  und  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSNa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSNa}\cdot \text{H}_2\text{O}$  zwischen 60 und 95° bis zur Beendigung der CO-Entwicklung in Dioxan um, so erhält man nach entsprechender Aufarbeitung, die bis auf  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$ <sup>5</sup> noch unbekanntene Komplexe Tetracarbonyl(diäthylthiophosphinato)-mangan,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$ <sup>9</sup>, Tetracarbonyl(diäthylthiophosphinato)-rhenium,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ <sup>9</sup> und Tetracarbonyl(diphenylthiophosphinato)-rhenium,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ :



$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$  bildet sich im übrigen auch bei der photochemischen Umsetzung von Bis(diäthylthiophosphoryl)disulfid<sup>10</sup> mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  in siedendem n-Heptan:



Die Ausbeute des nach Gl. (2) relativ unrein anfallenden Produktes liegt allerdings im Vergleich zu Gl. (1) wesentlich niedriger.

Die Rhenium-Komplexe sind thermisch und gegen Luftsauerstoff stabiler als diejenigen des Mangans. Sämtliche Verbindungen lösen sich praktisch in allen gewöhnlichen organischen Solvenzien und zeichnen sich durch ihr Reaktionsvermögen mit neutralen Liganden aus. Farbe, Schmelzpunkt und Sublimierbarkeit gehen aus Tabelle 1 hervor.

In Tabelle 1 fällt auf, dass  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$

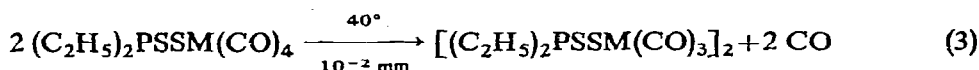
TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE  $\text{R}_2\text{PSSM}(\text{CO})_4$

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5; \text{M} = \text{Mn, Re}$ .

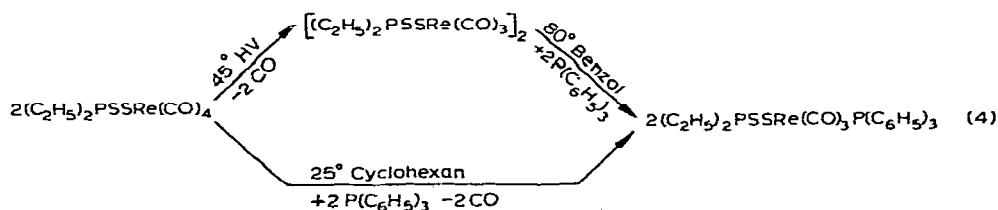
Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	Ausbeute an Sublimat (%)	Subl.-Temp. (°C)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$	orange	40-42	50-60	30-40
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$	gelb-orange	236-239		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$	farblos	66-67	10-20	40-45
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$	farblos	93-95		

bei den angegebenen Temperaturen nur teilweise sublimierbar sind. Während sich die Sublimate als die monomeren Tetracarbonyl(dithiophosphinato)metall-Verbindungen erwiesen, handelt es sich bei den nicht flüchtigen Rückständen nach analytischen und spektroskopischen Untersuchungen um die dimeren Komplexe  $[(C_2H_5)_2PSSM(CO)_3]_2$  ( $M = Mn, Re$ ). Während der Sublimation muss offensichtlich teilweise auch eine Co-Abspaltung stattgefunden haben:

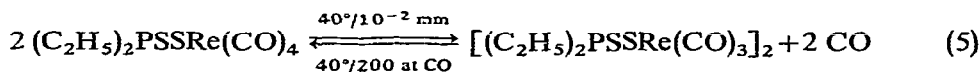


Besonders gut sind die Verhältnisse am Beispiel des Bis[tricarbonyl(diäthyl-dithiophosphinato)rhenium],  $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ , untersucht. Die praktisch farblose Verbindung verhält sich gegenüber Luftsauerstoff völlig indifferent, zersetzt sich ab  $170^\circ$  und löst sich nur schwer in polaren organischen Solvenzien.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass sich das Dimere mit Liganden, die vorwiegend über Donoreigenschaften verfügen, relativ leicht spalten lässt<sup>9</sup>. So entsteht mit Triphenylphosphin in Benzol bei  $80^\circ$  unmittelbar das monomere, farblose (Triphenylphosphin)tricarbonyl(diäthyl-dithiophosphinato)rhenium,  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3P(C_6H_5)_3$  ( $165^\circ$  Zers.), welches im übrigen auch durch direkte Umsetzung von  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  mit  $P(C_6H_5)_3$  in Cyclohexan bei  $25^\circ$  dargestellt werden kann:



Mit CO reagiert  $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ , bereits bei  $40^\circ$  und 200 at CO-Druck, quantitativ zum monomeren  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ . Somit lässt sich der Prozess der CO-Abspaltung gemäss Gl. (5) reversibel formulieren.



Eine CO-Eliminierung gelingt auch durch mehrstündiges Erwärmen einer Cyclohexanlösung von  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  auf  $80^\circ$ .

Die bei der Sublimation festgestellte CO-Abspaltung erinnert an die vor kurzem von King und Welcman beschriebenen Eigenschaften des  $CF_3SRe(CO)_5$ , welches ebenfalls während der Sublimation CO eliminiert und in  $[CF_3SRe(CO)_4]_2$  übergeht<sup>11</sup>.

Die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, dass  $(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_4$  und auch die Phenylverbindungen  $(C_6H_5)_2PSSM(CO)_4$  ( $M = Mn, Re$ ) ebenfalls Dimere bilden. Über die Eigenschaften und Reaktivitäten dieser Verbindungen wird demnächst ausführlich berichtet.

II.  $^{31}\text{P}$ -NMR\*- UND MASSENSPEKTREN\*\*

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer  $\text{CCl}_4$ -Lösung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$  erscheint ein für das P-Atom des Dithiophosphinat-Liganden charakteristisches Signal

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE PEAKS IN DEN MASSENSPEKTREN VON  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$  UND  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	
<i>m/e</i>	Zuordnung	<i>m/e</i>	Zuordnung
452, 450	$\text{M}^+$	686, 684	$\text{M}^+$
424, 422	$(\text{M}-\text{CO})^+$	658, 656	$(\text{M}-\text{CO})^+$
396, 394	$(\text{M}-2\text{CO})^+$	630, 628	$(\text{M}-2\text{CO})^+$
368, 366	$(\text{M}-3\text{CO})^+$	602, 600	$(\text{M}-3\text{CO})^+$
340, 338	$(\text{M}-4\text{CO})^+$	574, 572	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HPS}_2\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\ddagger}$
336, 334	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSRe}(\text{CO})^+$	573, 571	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PS}_2\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\ddagger}$
308, 306	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSRe}^+$	424, 422	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3^{\ddagger}$
283, 281	$\text{RePHS}_2^{\ddagger}$	396, 394	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_2^{\ddagger}$
282, 280	$\text{RePS}_2^{\ddagger}$	368, 366	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})^+$
251, 249	$\text{RePHS}^+$	340, 338	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}^+$
250, 248	$\text{RePS}^+$	336, 334	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSRe}^+$
219, 217	$\text{ReS}^+$	262	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\ddagger}$
218, 216	$\text{ReP}^+$		

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE PEAKS IM MASSENSPEKTROM VON  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$

<i>m/e</i>	Zuordnung	<i>m/e</i>	Zuordnung
848, 846, 844	$\text{M}^+$	424, 422	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3^{\ddagger}$
820, 818, 816	$(\text{M}-\text{CO})^+$	396, 394	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_2^{\ddagger}$
792, 790, 788	$(\text{M}-2\text{CO})^+$	368, 366	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})^{\ddagger}$
764, 762, 760	$(\text{M}-3\text{CO})^+$	340, 338	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}^+$
736, 734, 732	$(\text{M}-4\text{CO})^+$	336, 334	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSRe}(\text{CO})^+$
708, 706, 704	$(\text{M}-5\text{CO})^+$	308, 306	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSRe}^+$
680, 678, 676	$(\text{M}-6\text{CO})^+$	283, 281	$\text{RePHS}_2^{\ddagger}$
652, 650, 648	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}_2\text{S}_4\text{HRe}_2^{\ddagger}$	282, 280	$\text{RePS}_2^{\ddagger}$
651, 649, 647	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}_2\text{S}_4\text{Re}_2^{\ddagger}$	251, 249	$\text{RePHS}^+$
623, 621, 619	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}_2\text{S}_4\text{HRe}_2^{\ddagger}$	219, 217	$\text{ReS}^+$

mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta -130.1$  ppm. bezogen auf das Resonanzsignal von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Durch Ersatz einer CO-Gruppe durch den besseren Elektronendonator und schlechteren  $\pi$ -Acceptor  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  wird dieses Signal etwas nach höheren Feldern verschoben, mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta -121.8$  ppm. Bei  $\delta -8.8$  ppm tritt im Spektrum des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ein zweites Signal auf, welches dem Triphenylphosphin-Liganden zuzuordnen ist und gegenüber dem freien Triphenylphosphin infolge der Positivierung des Phosphors er-

\* Herrn Prof. Dr. E. Fluck, Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Universität Stuttgart, sind wir für die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sehr zu Dank verpflichtet.

\*\* Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. A. Haag vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg sehr herzlich.

wartungsgemäss nach niedrigeren Feldern verschoben ist.

Entsprechend den beiden Rheniumisotopen mit der Masse 185 und 187 erscheinen in den Spektren von  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  und  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3P(C_6H_5)_3$  für jedes rheniumhaltige Fragment jeweils zwei Peaks (vgl. Tabelle 2). An die Molekülpeaks schliessen sich in beiden Fällen die um jeweils ein CO ärmeren Bruchstücke an. Im Massenspektrum von  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3P(C_6H_5)_3$  beobachtet man ausserdem das um  $P(C_6H_5)_3$  ärmere Fragment, welches anschliessend wiederum sukzessive CO abspaltet, bis man zum  $(C_2H_5)_2PSSRe^+$ -Ion gelangt.

Entsprechend den drei möglichen Isotopenkombinationen des Rheniums, zeichnet sich der Molekülpeak des  $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$  durch drei charakteristische Signale der Massen 848, 846 und 844 (vgl. Tabelle 3) aus. Damit ist tatsächlich der Beweis erbracht, dass die Verbindung dimer auftritt. Ausgehend vom Molekülpeak fragmentiert das Molekül in der Weise, dass schrittweise sechs CO-Moleküle abgespalten werden. Über einige weitere Zwischenstufen gelangt man schliesslich zur Masse des monomeren Ions  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3^+$ , welches seinerseits sukzessive CO abspaltet. Das genannte monomere Ion ist jetzt durch nurmehr zwei Peaks gekennzeichnet.

### III. IR- UND RAMAN-SPEKTREN SOWIE KRAFTKONSTANTEN UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die IR-Spektren der monomeren Dithiophosphinato-Komplexe des Mangans und Rheniums sind im  $5\mu$ -Bereich denjenigen der entsprechenden Dithiocarboxylato-Komplexe sehr ähnlich und zeichnen sich durch vier scharfe CO-Absorptionen aus (vgl. Tabelle 4).

Daraus geht hervor, dass die vier CO-Gruppen in *cis*-Stellung um die Koordinationszentren Mangan bzw. Rhenium angeordnet sind (Punktgruppe  $C_{2v}$ ). Die vier C-O-Valenzschwingungen transformieren sich nach den irreduziblen Darstellungen  $\Gamma = 2A_1 + B_1 + B_2$ , wobei die axialen CO-Gruppen in der *x*-Achse liegen und die zweizählige Achse mit der *z*-Richtung identisch ist. Für den Fall des  $(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_4$  wurden die C-O-Banden auch im Festkörper-Raman-Spektrum vermessen (vgl. Tabelle 4). Die symmetrischen Banden ( $2A_1$ ) machen sich dabei durch ihre besonders hohe Intensität bemerkbar, sodass die Zuordnung der einzelnen CO-Peaks als gesichert angesehen werden kann.

Nachdem die  $A_1$ -Schwingung der *cis*-ständigen CO-Gruppen langwelliger absorbiert als die asymmetrische  $B_1$ -Schwingung der axialen CO-Gruppen, handelt es sich bei den Dithiophosphinat-Liganden um schlechtere  $\pi$ -Acceptoren als CO. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Dithiocarboxylat-Liganden<sup>6-8</sup>. Berechnungen der C-O-Kraftkonstanten nach der Methode von Cotton und Kraihanzel<sup>12</sup> weisen auf eine im Vergleich zu den *cis*-ständigen CO-Gruppen festere C-O-Bindung der *trans*-ständigen CO-Moleküle hin. Diese Feststellung lässt sich vor allem an Hand der nach der Siebert'schen Näherungsgleichung<sup>13</sup> abgeschätzten Bindungsgrade veranschaulichen. Die Werte für  $N_{CO}^{trans}$  und  $N_{CO}^{cis}$  liegen im Durchschnitt bei 2.5 und 2.4.

Hieraus folgt eine geringfügige Lockerung der *trans*-ständigen M-C-Bindungen im Vergleich zu den *cis*-ständigen. Die Berechnungen stehen damit in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Entsprechend dem *trans*-Effekt

TABELLE 4

 $\nu(\text{C-O})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (in  $\text{cm}^{-1}$ ) VON DITHIOPHOSPHINATO-KOMPLEXEN DES MANGANS UND RHENIUMS

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	Struktur	Phase
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$	2092 m	( $A_1$ )	$C_{2v}$ n-Hexan
	2014 sst	( $B_1$ )	
	2000 st	( $A_1$ )	
	1963 sst	( $B_2$ )	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$	2100 s-m	( $A_1$ )	$C_{2v}$ n-Hexan
	2019 st	( $B_1$ )	
	2002 st	( $A_1$ )	
	1962 sst	( $B_2$ )	
	2095 m	( $A_1$ )	KBr
	2022 sst	( $B_1$ )	
	1997 m-st	( $A_1$ )	
	1944 sst	( $B_2$ )	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$	2106 m	( $A_1$ )	$C_{2v}$ n-Hexan
	2005 sst	( $B_1$ )	
	1990 st	( $A_1$ )	
	1952 sst	( $B_2$ )	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$	2110 m	( $A_1$ )	$C_{2v}$ n-Hexan
	2010 sst	( $B_1$ )	
	1992 st	( $A_1$ )	
	1953 sst	( $B_2$ )	
	2108 m	( $A_1$ )	KBr
	2006 st	( $B_1$ )	
	1985 sst	( $A_1$ )	
	1930 sst	( $B_2$ )	
	2098 sst	( $A_1$ )	
	1990 m	( $B_1$ )	
1976 sst	( $A_1$ )	Festkörper (Raman-Spektrum)	
1925 sst	( $B_2$ )		
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$	2020 st-sst	( $A_u$ )	$C_i$ KBr
	1923 st-sst	( $A_u$ )	
	1900 sst	( $A_u$ )	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2027 sst	( $A'$ )	$C_s$ $\text{CHCl}_3$
	1933 sst	( $A'$ )	
	1906 sst	( $A''$ )	
	2018 sst	( $A'$ )	KBr
	1927 sst	( $A'$ )	
	1900 sst	( $A''$ )	

erfolgt nämlich stets Substitution einer axialen CO-Gruppe durch  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Die Beobachtung wird insbesondere noch durch das IR-Spektrum des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  im Bereich endständiger CO-Gruppen gestützt. Entsprechend der  $C_s$ -Symmetrie des Komplexes erscheinen drei intensive CO-Absorptionen der irreduziblen Darstellungen  $\Gamma = 2A' + A''$ . Lage, Intensität und Frequenzdifferenz sprechen eindeutig für *cis*-Position der CO-Moleküle.

Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung der auf IR- und Raman-spektroskopischem Wege zugeordneten symmetrischen und asymmetrischen ( $\text{PS}_2$ )-Valenz-

TABELLE 5

VERGLEICHENDE ÜBERSICHT DER C-O-KRAFTKONSTANTEN ( $\text{mdyn}/\text{Å}$ ) UND DER ABGESCHÄTZTEN BINDUNGS-  
GRADE DER C-O-BINDUNGEN VON DITHIOPHOSPHINATO-KOMPLEXEN DES MANGANS UND RHENIUMS

Verbindung	$f_{\text{CO}}^{\text{trans}}$	$f_{\text{CO}}^{\text{cis}}$	$f_{\text{CO-CO}}$	$N_{\text{CO}}^{\text{trans}}$	$N_{\text{CO}}^{\text{cis}}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$	16.75	15.75	0.18	2.5 <sub>1</sub>	2.3 <sub>8</sub>
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$	16.85	15.74	0.19	2.5 <sub>2</sub>	2.3 <sub>8</sub>
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$	16.64	15.95	0.20	2.4 <sub>9</sub>	2.3 <sub>6</sub>
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$	16.74	15.62	0.21	2.5 <sub>1</sub>	2.3 <sub>6</sub>

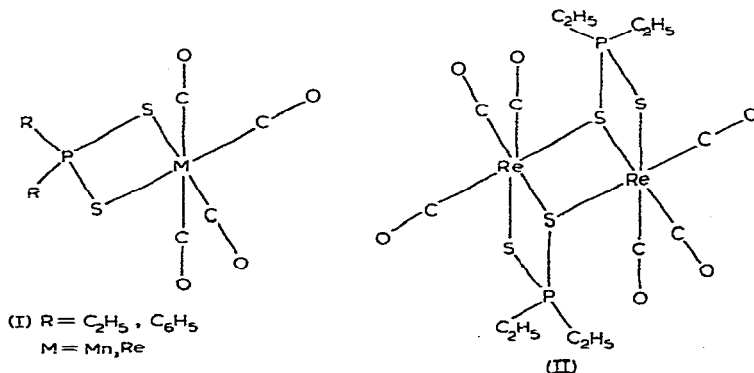
schwingungen. Nachdem im Raman-Spektrum des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Lsg.  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $495 \text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande auftritt, die polarisiert ist, nehmen wir an, dass es sich hierbei um die symmetrische  $(\text{PS}_2)$ -Valenzschwingung handelt. Diese verändert auch in den einzelnen Komplexen kaum ihre Lage, sodass das Auffinden dieser Schwingung in den Dithiophosphinato-Komplexen des Mangans und Rheniums erleichtert wird.

Im Raman-Spektrum des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$  tritt im gleichen Bereich eine Bande auf, bei der es sich ebenfalls um die symmetrische  $\nu(\text{PS}_2)$  handeln dürfte. Im IR-Spektrum erscheint diese nur mit geringer Intensität, während sich die  $\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$  infolge ihrer recht grossen Intensität zweifelsfrei zuordnen lässt.

Die in den IR- und Raman-Spektren zwischen  $250$  und  $300 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachtenden Banden, sprechen wir versuchsweise den  $(\text{MnS}_2)$ - bzw.  $(\text{ReS}_2)$ -Valenzschwingungen zu.

Bemerkenswerterweise beobachtet man im IR-Spektrum von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$  insgesamt vier  $(\text{P-S})$ -Valenzschwingungen bei  $642$ ,  $616$ ,  $522$  und  $497$  ( $\text{in cm}^{-1}$ , fest/KBr), was für unterschiedliche Bindungen der einzelnen Schwefelatome im Komplex spricht.

Auf Grund der Massen-, IR- und Raman-Spektren diskutieren wir für die monomeren Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{PSSM}(\text{CO})_4$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ ) und für das Dimere  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$  die Strukturmodelle (I) und (II).



Das Modell (II) ist der von Hieber<sup>14</sup> angegebenen Struktur des  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CS}_3\text{Re}(\text{CO})_3]_2$ , mit gleichzeitig zwei- und dreibändigem Schwefel, ähnlich. Endgültige Aussagen bleiben allerdings Röntgenstrukturuntersuchungen vorbehalten.





## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die angegebenen Reaktionen werden unter Luftausschluss, sowie mit getrockneten, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

I. Darstellungen der Verbindungen des Typs R<sub>2</sub>PSSM(CO)<sub>4</sub>

(1) *Tetracarbonyl(diäthylthiophosphinato)mangan*. Eine Mischung aus 1.67 g (6.06 mMol) Mn(CO)<sub>5</sub>Br, 1.29 g (6.06 mMol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSSNa · 2H<sub>2</sub>O und 70 ml Dioxan als Lösungsmittel wird unter Rühren langsam auf 60–65° erwärmt. Man hält diese Temperatur bis zur Beendigung der Gasentwicklung aufrecht, lässt abkühlen und rührt noch ca. 3 Stdn. Das ausgefallene NaBr wird abfiltriert (G3) und zweimal mit je 20 ml Dioxan gewaschen. Nach dem Einengen des Filtrats bis zur Trockne nimmt man in Petroläther auf, filtriert (G3) und zieht das Lösungsmittel im Vak. wieder ab. Anschliessend unterwirft man den Rückstand bei 30–40° der Sublimation im Hochvak. Am Sublimationsfinger scheidet sich die orange Verbindung ab. Ausb. 50%. (Gef.: C, 30.85; H, 3.27; Mn, 17.01; S, 20.12; Mol.-Gew. osmom. in Benzol, 310. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>MnO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> ber.: C, 30.01; H, 3.15; Mn, 17.16; S, 20.03%; Mol.-Gew., 320.204.)

(2) *Tetracarbonyl(diphenylthiophosphinato)mangan*. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSSNa · H<sub>2</sub>O (700 mg, 2.41 mMol) und Mn(CO)<sub>5</sub>Br, (664 mg, 2.41 mMol) werden in 40 ml THF bei 55–60° zur Reaktion gebracht. Arbeitet man gemäss der unter (1) angegebenen Vorschrift auf, so erhält man nach dem Entfernen des Petroläthers eine gelb-orange Substanz, die gegebenenfalls durch Umlösen in Petroläther weiter gereinigt werden kann. Ausb. 75%. (Gef.: C, 46.08; H, 2.69; Mn, 12.84; S, 14.72; Mol.-Gew. osmom. in Benzol, 418. C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>MnO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> ber.: C, 46.16; H, 2.42; Mn, 13.20; S, 15.40%; Mol.-Gew., 416. 292.)

(3) *Tetracarbonyl(diäthylthiophosphinato)rhenium*. Re(CO)<sub>5</sub>Br (875 mg, 2.15 mMol) und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSSNa · 2 H<sub>2</sub>O (456 mg, 2.15 mMol) werden mit 50 ml Dioxan als Lösungsmittel bei 70–85° umgesetzt. Man verfährt anschliessend wie unter (1) angegeben. Beim Abziehen des Petroläthers bleibt zuweilen ein Öl zurück, das aber rasch kristallisiert. Die Verbindung kann zusätzlich durch säulenchromatographische Trennung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Akt. I/Laufmittel: Benzol) gereinigt werden. Ausb. 78%. Unterwirft man das Produkt bei 40–50° der Sublimation im Hochvak., so können 10–20% reinstes (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSSRe(CO)<sub>4</sub> isoliert werden. (Gef.: C, 21.51; H, 2.34; Re, 40.07; S, 13.85; Mol.-Gew. massenspektroskop. bezogen auf <sup>187</sup>Re, 452. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>PREs<sub>2</sub> ber.: C, 21.28; H, 2.23; Re, 41.24; S, 14.20%; Mol.-Gew. 451.466.)

(4) *Tetracarbonyl(diphenylthiophosphinato)rhenium*. Eine Mischung aus 1.18 g (2.91 mMol) Re(CO)<sub>5</sub>Br und 841 mg (2.91 mMol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSSNa · H<sub>2</sub>O wird bei 80–90° in 50 ml Dioxan zur Reaktion gebracht. Verfährt man weiter wie unter (1) angegeben, so bleibt nach dem vorsichtigen Entfernen des Petroläthers die nahezu farblose Verbindung zurück. Gegebenenfalls kann aus wenig n-Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 75%. (Gef.: C, 35.46; H, 1.99; Re, 33.39; S, 11.12. C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>PREs<sub>2</sub> ber.: C, 35.10; H, 1.84; Re, 34.01; S, 11.71%.)

## II. Triphenylphosphinetricarbonyl(diäthylthiophosphinato)rhenium

(1) Aus [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSSRe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Eine Mischung aus 122 mg (0.144 mMol) [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSSRe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und 76 mg (0.29 mMol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wird in 10 ml Benzol 2 Stdn. unter Rückfluss erwärmt, worauf eine klare Lösung entstanden

ist. Nach dem Abkühlen wird noch 1 Std. gerührt, das Benzol im Vak. entfernt und 15 ml Petroläther zugegeben. Man rührt erneut etwa 1 Std., filtriert ab (G3) und wäscht den Rückstand dreimal mit je 10 ml warmem Petroläther aus. Die farblose Verbindung wird anschliessend im Vak. getrocknet. Ausb. 80%. (Gef.: C, 45.10; H, 3.81; S, 8.51;  $C_{25}H_{25}O_3P_2ReS_2$  ber.: C, 43.79; H, 3.67; S, 9.35%.)

(2). Aus  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  und  $P(C_6H_5)_3$ . Zu 210 mg (0.46 mMol)  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  und 122 mg (0.46 mMol)  $P(C_6H_5)_3$  fügt man 12 ml Cyclohexan als Lösungsmittel zu. Bereits bei Raumtemperatur setzt CO-Entwicklung ein,  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3P(C_6H_5)_3$  scheidet sich langsam ab. Man lässt über Nacht rühren, erwärmt kurz auf 60–70° und lässt wieder abkühlen. Die Verbindung wird abfiltriert (G3), zweimal mit je 10 ml warmem Petroläther gewaschen und im Vak. getrocknet. Ausb. 85%. (Gef.: C, 44.14; H, 3.60; Re, 27.92; S, 8.62; Mol.-Gew. massenspektroskop. bezogen auf  $^{187}Re$ , 686.  $C_{25}H_{25}O_3P_2ReS_2$  ber.: C, 43.79; H, 3.67; Re, 27.15; S, 9.35%; Mol.-Gew., 685.748.)

### III. Bis[tricarbonyl(diäthylthiophosphinato)rhenium]

(1). Aus  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  im Hochvakuum. Erwärmt man  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  auf 40–50° im Hochvak., so sublimieren etwa 10–20% der Verbindung. Der Rückstand wird mit Petroläther versetzt und 2 Stdn. gerührt. Die Suspension wird filtriert (G3), der Rückstand mit etwas Petroläther und kurz mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Anschliessend trocknet man im Vak. Ausb. 65%. (Gef.: C, 19.42; H, 2.55; Re, 43.14; S, 14.57; Mol.-Gew. massenspektroskop. bezogen auf  $^{187}Re$ , 848.  $C_{14}H_{20}O_6P_2Re_2S_4$  ber.: C, 19.85; H, 2.38; Re, 43.97; S, 15.14%; Mol.-Gew., 846.912.)

(2). Durch Erwärmen von  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  in Cyclohexan. Erwärmt man eine Cyclohexanlösung von  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  etwa 5–6 Stdn. unter Rückfluss, so scheidet sich allmählich farbloses  $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$  ab. Die Verbindung wird abfiltriert (G3), mit Petroläther und wenig kaltem Aceton gewaschen und anschliessend im Vak. getrocknet. Ausb. 60%. (Gef.: C, 20.00; H, 1.90; S, 14.89.  $C_{14}H_{20}O_6P_2Re_2S_4$  ber.: C, 19.85; H, 2.38; S, 15.14%.)

### IV. Photochemische Reaktion von $(C_2H_5)_2P-S-S-P(C_2H_5)_2$ und $Re_2(CO)_{10}$

In 50 ml n-Heptan werden 1.09 g  $Re_2(CO)_{10}$  (1.67 mMol) und 512 mg  $(C_2H_5)_2P-S-S-P(C_2H_5)_2$

$(C_2H_5)_2P-S-S-P(C_2H_5)_2$  (1.67 mMol) gelöst und ca. 10 Stdn. lang mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Lösung beginnt alsbald zu sieden und färbt sich zunehmend dunkler. Nach der Bestrahlung wird die schwarze Lösung filtriert (G3), mit Aktivkohle gereinigt und über Cellulose filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt und der Rückstand bei 40–50° der Sublimation im Hochvak. unterworfen. Man schlämmt den Sublimationsrückstand mit Petroläther auf, filtriert (G3) und wäscht mit Petroläther und wenig kaltem Aceton. Anschliessend wird im Vak. getrocknet. Das primär gebildete, recht unreine  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  wurde in das dimere  $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$  überführt, da dieses auf Grund seiner Schwerlöslichkeit wesentlich besser gereinigt werden kann. Das entstandene  $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$  wurde IR-spektroskopisch sowie analytisch identifiziert. Ausb. 8%. (Gef.: C, 20.07; H, 2.55; S, 14.99.  $C_{14}H_{20}O_6P_2Re_2S_4$  ber.: C, 19.85; H, 2.38; S, 15.14%.)

*V. Spaltung von  $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$  mit CO*

In einem rotierenden Autoklaven werden 500 mg (0.59 mMol)  $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$  20 Stdn. bei 40° einem Druck von 200 at CO ausgesetzt. Nach Ende der Reaktionszeit löst man das entstandene Produkt in Petroläther, filtriert (G3) und entfernt das Lösungsmittel vorsichtig im Vak. Das gebildete  $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$  wurde analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert. Ausb. 85%. (Gef.: C, 21.71; H, 2.56.  $C_8H_{10}O_4PReS_2$  ber.: C, 21.28; H, 2.23%.)

*VI.  $^{31}P$ -NMR-, Massen-, IR- und Raman-Spektren*

Zur Aufnahme der  $^{31}P$ -NMR-Spektren diente ein Bruker HFX 4-2 Gerät mit Probenrotation. Für die Massenspektren wurde ein Massenspektrometer, Modell CH 4, der Firma Varian MAT GmbH, Bremen verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit  $NaCl$ -Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter  $700\text{ cm}^{-1}$ ) diente eine CsJ-Austauschoptik. Die Registrierung der Ramanspektren erfolgte mit einem CODERG Spektrometer, Modell PH 1 mit Spectra-Physics He-Ne-Laser.

## DANK

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen und für die Überlassung des IR- und Raman-Gerätes. Ausserdem sind wir dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums sehr zu Dank verpflichtet.

## LITERATUR

- 1 W. KUCHEN UND H. HERTEL, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 127.
- 2 J. K. RUFF UND M. LUSTIG, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2171.
- 3 M. LUSTIG UND L. W. HOUK, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 851.
- 4 H. W. ROESKY, F. N. TEBBE UND E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1272.
- 5 R. L. LAMBERT UND T. A. MANUEL, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1287.
- 6 E. LINDNER, R. GRIMMER UND H. WEBER, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 209.
- 7 E. LINDNER, R. GRIMMER UND H. WEBER, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 639.
- 8 E. LINDNER UND R. GRIMMER, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 493.
- 9 E. LINDNER UND K.-M. MATEJCEK, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C57.
- 10 W. KUCHEN, K. STROLENBERG UND J. METTEN, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1733.
- 11 R. B. KING UND N. WELCMAN, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2540.
- 12 F. A. COTTON UND C. S. KRAINHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 13 H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1953) 170.
- 14 W. HIEBER UND W. ROHM, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2787.