

ÜBER DAS REAKTIVE VERHALTEN VON CARBONYL-DITHIOPHOSPHINATO-KOMPLEXEN DES MANGANS UND RHENIUMS

EKKEHARD LINDNER UND KLAUS-MICHAEL MATEJCEK

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

(Eingegangen den 25. Juni 1971)

SUMMARY

The monomeric tetracarbonyl dithiophosphinato complexes $R_2PSSM(CO)_4$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$; $M = Mn, Re$) eliminate CO when warmed under high vacuum to give the dimeric complexes $[R_2PSSM(CO)_3]_2$ which can be retransformed under CO pressure into the monomeric derivatives, according to eqn. (3). The dimeric dithiophosphinato complexes can be split with neutral ligands such as pyridine or triphenylphosphine according to eqns. (4) and (5). The substitution compounds formed in this way may also be obtained by direct action of the named ligands on the tetracarbonyl dithiophosphinato complexes of manganese and rhenium. The structures of the newly prepared compounds are discussed with reference to their IR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Die monomeren Tetracarbonyl-dithiophosphinato-Komplexe $R_2PSSM(CO)_4$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$; $M = Mn, Re$) eliminieren beim Erwärmen im Hochvakuum CO unter Bildung der dimeren Komplexe $[R_2PSSM(CO)_3]_2$, welche gemäss Gl. (3) unter CO-Druck wieder in die monomeren Derivate überführt werden können. Die dimeren Dithiophosphinato-Komplexe lassen sich gemäss Gl. (4) und (5) mit Neutral-liganden wie Pyridin oder Triphenylphosphin spalten. Die dabei entstehenden Substitutionsverbindungen erhält man auch durch direkte Einwirkung der genannten Liganden auf die Tetracarbonyl-dithiophosphinate des Mangans und Rheniums. Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen werden mit Hilfe ihrer IR-Spektren diskutiert.

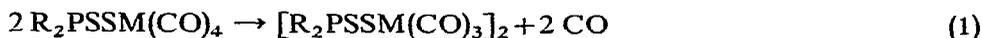
EINLEITUNG

Lambert und Manuel¹ berichteten in einer früheren Arbeit auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindung $(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_4$, dass diese zur Polymerisation neigt. Allerdings wurden keine Aussagen über Art und Grad der Polymerisation bekannt. Im Verlaufe unserer Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis^{2,3}, konnten wir inzwischen zeigen, dass $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ beim Erwärmen im Hochvakuum auf 40° reversibel CO abspaltet und dabei in $[(C_2H_5)_2PSSRe-$

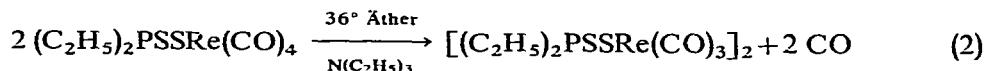
$(\text{CO})_3]_2$ übergeht. Der Komplex ist nach dem Massenspektrum dimer. Bereits damals wiesen wir auf ein ähnliches Verhalten von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$ hin, welches unter gleichen Bedingungen ebenfalls CO eliminiert. In dieser Arbeit wird das Verhalten einiger Tetracarbonyl-dithiophosphinate des Mangans und Rheniums, insbesondere hinsichtlich ihres Dimerisierungsbestrebens untersucht. Ausserdem wird über eine Reihe neuartiger Substitutionsverbindungen berichtet, die sich sowohl von den monomeren als auch von den dimeren Dithiophosphinato-Komplexen des Mangans und Rheniums ableiten.

I. RESULTATE UND DISKUSSION

Erwärmt man $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ ^{2,3}, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ auf 40°, 60° bzw. 70° im Hochvakuum (10^{-2} mm), so beobachtet man in allen drei Fällen CO-Abspaltung, wobei in guten Ausbeuten entsprechend Gl. (1)



die dimeren Komplexe $[\text{R}_2\text{PSSM}(\text{CO})_3]_2$ gebildet werden. Infolge der Sublimierbarkeit von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ sinkt die Ausbeute der entsprechenden dimeren Verbindung etwas ab. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass sich $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$ auch bei der Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ mit $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in siedendem Diäthyläther bildet⁴:



Schwierigkeiten bereitet indessen die Darstellung von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_3]_2$ gemäss Gl. (1), da das monomere $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$ ziemlich flüchtig ist. Hinzu kommt, dass sich sowohl die monomere als auch die dimere Manganverbindung recht leicht zersetzen. Das nicht flüchtige Produkt, das bei der Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$ zurückbleibt, besteht zwar im wesentlichen aus $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_3]_2$, ist aber stets mit wenig Ausgangsprodukt, sowie Zersetzungsprodukten verunreinigt, die sich auch säulenchromatographisch nicht vollständig abtrennen lassen. Dies macht sich besonders im IR-Spektrum bemerkbar. Gewisse Schwierigkeiten deuten sich auch bei der Synthese von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_3]_2$ an,

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE $[\text{R}_2\text{PSSM}(\text{CO})_3]_2$

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

Verbindung	Farbe	Zers. (°C)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_3]_2$	Rötlich-orange	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_3]_2$	Gelb-orange	> 150
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$	Farblos	170-173
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$	Farblos	220-225

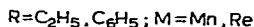
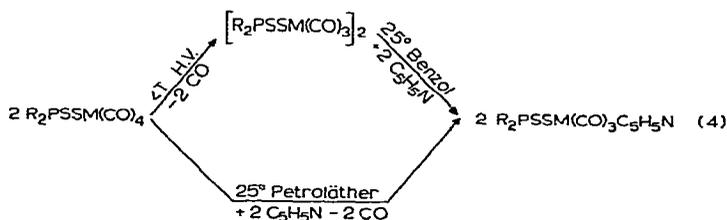
jedoch lässt sich letzteres infolge seiner höheren Beständigkeit sowie seiner geringeren Löslichkeit, verglichen mit $[(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$, weitaus besser reinigen.

Die Phenylverbindungen des Mangans und Rheniums, sowie die Äthylverbindung des Rheniums sind unlöslich in unpolaren Medien, in polaren Solvenzien fällt die nur geringe Löslichkeit vom Mangan zum Rhenium hin ab. Eine Sonderstellung nimmt auch hier wieder $[(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ ein, welches selbst in unpolaren Mitteln teilweise unlöslich ist. Insgesamt erweisen sich die Rheniumderivate stabiler als die entsprechenden Dimeren des Mangans. Im übrigen sind alle sonstigen Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengefasst.

Bereits früher^{2,3} wurde von uns darauf hingewiesen, dass sich $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ mit Neutralliganden, die sowohl über Acceptor-, als auch über Donoreigenschaften verfügen, wie CO, Pyridin oder Triphenylphosphin, leicht spalten lässt. Über diese Eigenschaften verfügen auch die anderen erstmals dargestellten, dimeren Verbindungen. Während $[(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ bereits bei 50°, 280 atm Druck und 20 Stdn. Reaktionsdauer CO aufnimmt, geht $[(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ erst nach 25–30 Stdn. bei 65–70° und einem Druck von 400 atm CO quantitativ in das monomere $(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_4$ über. Der Prozess der CO-Abspaltung lässt sich damit allgemein gemäss Gl. (3) reversibel formulieren.



Sämtliche neu dargestellten dimeren Komplexe, lassen sich auch leicht mit Pyridin unter Bildung der entsprechenden Pyridintricarbonyl(diorganyldithiophosphinato)mangan- bzw. -rhenium-Verbindungen spalten. Diese entstehen aber auch durch direkte Substitution von CO durch Pyridin in den monomeren Tetracarbonyldithiophosphinato-Komplexen in Petroläther.



Die Pyridinderivate des Mangans erweisen sich wiederum als deutlich instabiler als diejenigen des Rheniums. Einige charakteristische Eigenschaften der pyridinstituierten Dithiophosphinato-Komplexe sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Mit Triphenylphosphin führt nur die Spaltung der dimeren Rheniumkomplexe zu brauchbaren Ergebnissen. Die gleiche Erscheinung beobachtet man auch bei der Substitution von CO durch $P(C_6H_5)_3$ in den monomeren Dithiophosphinato-

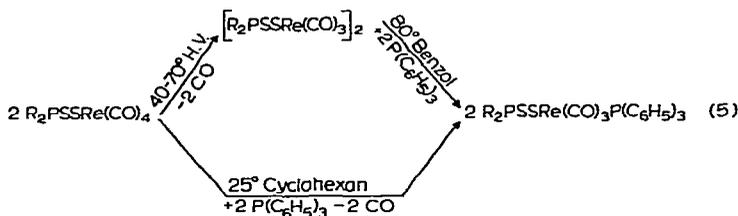
TABELLE 2

EINIGE CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE $R_2PSSM(CO)_3Py$ $R = C_2H_5, C_6H_5$; $M = Mn, Re$; $Py = Pyridin$.

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	Löslich in
$(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_3Py$	Gelb-orange	73–75 ^a	Unpolaren und polaren Solvenzien
$(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3Py$	Gelb-orange	147–150 ^a	Benzol und halogenierten Kohlenwasserstoffen
$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3Py^5$	Farblos	84–85	Benzol und halogenierten Kohlenwasserstoffen

^a Unter Zersetzung.

Komplexen. Dies steht in Übereinstimmung mit den von Lambert und Manuel¹ berichteten Untersuchungen.

 $R = C_2H_5, C_6H_5$

Die farblosen, stabilen (Triphenylphosphin)tricarbonyl(diäthyl- bzw. di-phenyldithiophosphinato)rhenium-Komplexe zersetzen sich bei 165° bzw. 145° und lösen sich z. B. in Äther, Benzol sowie halogenierten Kohlenwasserstoffen. Über $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3P(C_6H_5)_3$ ist von uns bereits früher^{2,3} berichtet worden.

II. DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

Zur Interpretation der IR-Spektren der Komplexe $[R_2PSSM(CO)_3]_2$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$; $M = Mn, Re$) kann davon ausgegangen werden, dass diese Komplexe tatsächlich dimer vorliegen, wie sich nicht zuletzt auf Grund ihres chemischen Verhaltens ergibt. Massenspektroskopische Untersuchungen an $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$, die schon früher von uns veröffentlicht worden sind³, bestätigen die dimere Anordnung.

Die in KBr vermessenen IR-Spektren der Verbindungen $[R_2PSSM(CO)_3]_2$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$; $M = Mn, Re$) sind im 5μ -Bereich durch drei durchwegs sehr starke Absorptionsbanden charakterisiert, welche Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen entsprechen. Geht man davon aus, dass die beiden Liganden in den dimeren Molekülen *trans*-ständig angeordnet sind, so besitzen die Komplexe ein Symmetriezentrum (Punktgruppe C_i). Danach transformieren sich die C–O-Valenzschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = 3 A_u$ (vgl. Tabelle 3). Das Auftreten von drei Banden und deren Frequenzdifferenz weist auf eine erhebliche

TABELLE 3

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

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{P-S})$	Phase	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_3]_2$	2036 st (A_u)		Fest/KBr	
	1930 sst (A_u)			
	1918 sst (A_u)			
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_3]_2$	2027 st (A_u)	625 s-m	Lsg./ CHCl_3	
	1929 sst (A_u)	617 s		
	1921 sst (A_u)	518 m		
		488 m		
	2026 st (A_u)			
	1947 st (A_u)			
	1943 sch (A_u)			
	2025 st (A_u)			Lsg./ CH_2Cl_2
	1943 st ($2A_u$)			
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$	2020 st-sst (A_u)	642 m	Fest/KBr	
	1923 st-sst (A_u)	616 m		
	1900 sst (A_u)	522 m		
		497 m		
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$	2029 st (A_u)	633 m		
	1922 sst (A_u)	616 m		
	1905 sst (A_u)	510 m		
		488 m		

Störung der pseudo- C_{3v} -Lokalsymmetrie hin.

Im Bereich von $480\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ beobachtet man vier zumeist mittelstarke Banden, welche P-S-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Die Zahl der Banden spricht für unterschiedlich gebundenen Schwefel, wie sich insbesondere aus einem Vergleich mit den monomeren Dithiophosphinato-Komplexen des Mangans und Rheniums ergibt, welche jeweils nur durch eine asymmetrische und symmetrische PS_2 -Valenzschwingung gekennzeichnet sind³.

Wenn auch Röntgenstrukturuntersuchungen bisher fehlen, so nehmen wir doch an, dass für die dimeren Verbindungen das in Fig. 1 abgebildete Strukturmodell zutrifft, welches auch schon früher von uns für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$ diskutiert wurde³.

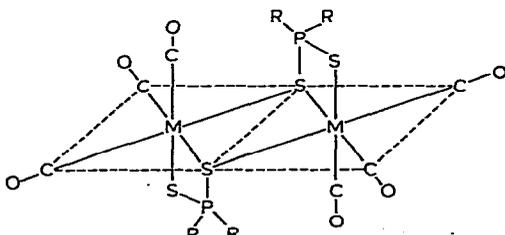


Fig. 1. Strukturmodell für Verbindungen des Typs $[\text{R}_2\text{PSSM}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$).

TABELLE 4

$\nu(\text{C-O})$ -, $\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$ UND $\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$ -VALENZSCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) DER SUBSTITUTIONSVERBINDUNGEN $\text{R}_2\text{PSSM}(\text{CO})_3\text{L}$

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$	Phase
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2019 sst (A')	633 m (A'') + $\delta(\text{Mn-C-O})$ nicht auf- gelöst	502 s-m (A')	Fest/KBr
	1933 sst (A')			
	1906 sst (A'')			
	2028 sst (A')			Lsg./n-Hexan
	1943 sst (A')			
1922 sst (A'')				
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSMn}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2027 st (A')	635 m (A'')	491 s-m (A')	Lsg./CHCl ₃
	1940 st (A')			
	1919 st (A'')			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2027 sst (A')	646 m (A'')	488 m (A')	Fest/KBr
	1922 sst (A')			Lsg./CCl ₄
	1908 sst (A'')			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2018 sst (A')	633 m (A'')	485 s (A')	Fest/KBr
	1927 sst (A')			
	1900 sst (A'')			
	2027 sst (A')			Lsg./CHCl ₃
	1933 sst (A')			
	1906 sst (A'')			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2029 sst (A')	631 st (A'')	494 m (A')	Lsg./CHCl ₃
	1937 sst (A')			
	1907 sst (A'')			

Die monosubstituierten Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{R}_2\text{PSSM}(\text{CO})_3\text{L}$ [$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5 ; $\text{M}=\text{Mn}$, Re ; $\text{L}=\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$] zeigen im Bereich endständiger C-O-Valenzschwingungen jeweils drei starke Banden der Rassen $2 A' + A''$ (Punktgruppe C_s) (vgl. Tabelle 4), die sich bezüglich der einzelnen Verbindungen in ihrer Frequenzlage sehr ähnlich sind. Die pseudo- C_{3v} -Symmetrie in diesen Komplexen ist derart gestört, dass die E-Schwingung zwischen 15 und 30 Wellenzahlen selbst in Lösung aufgespalten wird (Übergang $C_{3v} \rightarrow C_s$). Nach Lage, Frequenzdifferenz und Intensität handelt es sich jedoch immer noch um *cis*-ständige CO-Moleküle. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten lässt sich damit folgern, dass der Substituent erwartungsgemäss stets in *trans*-Stellung zu einer CO-Gruppe eingebaut wird, wobei die Zweizähnigkeit des entsprechenden Dithiophosphinat-Liganden erhalten bleibt. Die Zuordnung der asymmetrischen und symmetrischen PS_2 -Valenzschwingung erfolgte nach bereits früher erwähnten Gesichtspunkten³.

III. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche werden unter Luftausschluss sowie mit N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die CO-Druckversuche werden in einem Autoklaven mit einer Belastbarkeit von maximal 500 atm ausgeführt.

I. Darstellungen der Verbindungen des Typs $[R_2PSSM(CO)_3]_2$

(1). *Bis[tricarboxyl(diäthylthiophosphinato)mangan]*. Der bei der Darstellung von $(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_4$ ³ verbleibende Sublimationsrückstand wird mit wenig Petroläther versetzt. Man rührt etwa 30 Min, filtriert (G3), wäscht mehrmals mit wenig Petroläther aus und trocknet den Rückstand i. Vak. Weitere Reinigungsversuche (z.B. Säulenchromatographie, Umfällen) führen entweder zu öligen, ebenfalls unreinen Produkten oder zu weiterer Zersetzung. Das nicht sehr reine $[(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ entsteht in einer Ausbeute von etwa 15–20%. (Gef.: C, 29.32; H, 3.37; Mn, 17.62; S, 21.01. $C_{14}H_{20}Mn_2O_6P_2S_4$ ber.: C, 28.77; H, 3.45; Mn, 18.80, S, 21.95%.)

(2). *Bis[tricarboxyl(diphenylthiophosphinato)mangan]*. 625 mg (1.50 mMol) $(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_4$ werden bei einer Temperatur von 50–60° dem Hochvak. (10^{-2} mm) etwa 10–15 Stdn. ausgesetzt. Das entstandene Rohprodukt versetzt man mit 20 ml Petroläther, rührt etwa 30 Min und filtriert (G3). Der Rückstand wird solange mit Petroläther gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Nach dem Trocknen i. Vak. wird das $[(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ erneut, diesmal in Benzol aufgeschlämmt, etwa 30 Min. gerührt, dann filtriert (G3), mehrmals mit wenig Benzol, schliesslich mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Ausbeute an $[(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ beträgt etwa 75%. (Gef.: C, 46.64; H, 2.91; Mn, 15.01; S, 16.39. $C_{30}H_{20}Mn_2O_6P_2S_4$ ber.: C, 46.40; H, 2.60; Mn, 14.15; S, 16.52%.)

(3). *Bis[tricarboxyl(diäthylthiophosphinato)rhenium]*³. (a). *Aus $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ im Hochvakuum*. Erwärmt man $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ auf 40–50° i. 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 i. Vak. Die Ausbeute beträgt etwa 70%. (Gef.: C, 19.42; H, 2.55; Re, 43.14; S, 14.57; Mol.-Gew massenspektroskop. bezogen auf ¹⁸⁷Re, 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.)

(b). *Aus $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ und $N(C_2H_5)_3$* . 647 mg (1.44 mMol) $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ und 145 mg (1.44 mMol) $N(C_2H_5)_3$ werden in 50 ml Äther unter Rückfluss erhitzt. Nach 4–5 Stdn. hat sich in Äther unlösliches $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ gebildet. Dieses wird auf einer Fritte (G3) abgesaugt, zweimal mit 5 ml Portionen Benzol, dann mit der gleichen Menge Petroläther gewaschen und anschliessend i. Vak. getrocknet. Ausbeute 63%. (Gef.: C, 19.82; H, 2.43. $C_{14}H_{20}O_6P_2Re_2S_4$ ber.: C, 19.86; H, 2.38%.)

(4). *Bis[tricarboxyl(diphenylthiophosphinato)rhenium]*. 722 mg (1.32 mMol) $(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_4$ werden i. Hochvak. (10^{-2} mm) etwa 20 Stdn. auf 65–80° erwärmt. Danach fügt man 25 ml Petroläther zu, rührt 1 Std. und filtriert (G3). Der Rückstand wird nacheinander mit Petroläther, Benzol, Chloroform und wenig kaltem Äthanol gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. erhält man $[(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ in etwa 80 proz. Ausbeute. (Gef.: C, 34.19; H, 2.19; Re, 35.15; S, 11.76. $C_{30}H_{20}O_6P_2Re_2S_4$ ber.: C, 34.68; H, 1.94; Re, 35.84; S, 12.34%.)

II. CO-Druckversuche

(1). *Spaltung von $[(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ mit CO*. In einem rotierenden Autoklaven wird eine Probe von $[(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ 20 Stdn. bei 50° einem Druck von 300 atm CO ausgesetzt. Nach Ende der Reaktionszeit löst man das

entstandene Produkt in Petroläther, filtriert (G3) und entfernt das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. Das gebildete $(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_4$ wurde analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert. (Gef.: C, 45.72; H, 2.63; S, 15.26. $C_{16}H_{10}MnO_4PS_2$ ber.: C, 46.16; H, 2.42; S, 15.40%) $\nu(C-O)$: 2100 m, 2019 sst, 2001 st, 1962 sst (in cm^{-1} , Lsg./n-Hexan).

(2). *Spaltung von $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ mit CO^3* . Man verfährt wie unter II. (1)., lässt jedoch 20 Stdn. bei einer Temperatur von 40° und 200 at CO-Druck reagieren. Aufgearbeitet wird ebenfalls wie unter II. (1). (Gef.: C, 21.71; H, 2.56; S, 13.92. $C_8H_{10}O_4PREs_2$ ber.: C, 21.28; H, 2.23; S, 14.20%) $\nu(C-O)$: 2106 m, 2006 sst, 1992 st, 1954 sst (in cm^{-1} , Lsg./n-Hexan).

(3). *Spaltung von $[(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ mit CO*

Man verfährt wie unter II. (1)., lässt jedoch 30 Stdn. bei einer Temperatur von 60° und 400 atm CO-Druck reagieren. Aufgearbeitet wird ebenfalls wie unter II. (1). (Gef.: C, 35.31; H, 1.85; S, 11.58; $C_{16}H_{10}O_4PREs_2$ ber.: C, 35.10; H, 1.84; S, 11.71%) $\nu(C-O)$: 2110 m, 2010 sst, 1993 st, 1954 sst (in cm^{-1} , Lsg./n-Hexan).

III. Darstellung substituierter Verbindungen des Typs $R_2PSSM(CO)_3L$

(1). *Pyridintricarbonyl(diathyldithiophosphinato)mangan*. (a). Aus $(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_4$ und C_5H_5N . Zu einer Lösung von 654 mg (2.04 mMol) $(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_4$ in 15 ml Petroläther gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 185 mg (2.34 mMol) C_5H_5N in 10 ml Petroläther langsam zu. Es setzt sofort kräftige CO-Entwicklung ein. Es wird noch 2 Stdn. gerührt, dann zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand in wenig Petroläther um. Die Ausbeute an $(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_3C_5H_5N$ beträgt etwa 60%. (Gef.: C, 38.31; H, 5.05; Mn, 14.36; N, 4.26; S, 17.10; Mol.-Gew. osmom. in Benzol, 383. $C_{12}H_{15}MnNO_3PS_2$ ber.: C, 38, 82; H, 4.07; Mn, 14.80; N, 3.77; S, 17.27%; Mol.-Gew., 371.296.)

(b). Aus $[(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ und C_5H_5N . Eine Suspension von 409 mg (0.70 mMol) $[(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ in 15 ml Petroläther wird mit einer Lösung von 120 mg (1.52 mMol) C_5H_5N in 10 ml Petroläther versetzt. Man rührt bei Raumtemperatur etwa 3 Stdn. Inzwischen ist eine klare, orangefarbene Lösung entstanden. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das entstandene $(C_2H_5)_2PSSMn(CO)_3C_5H_5N$ in wenig Petroläther umkristallisiert. Die Verbindung erweist sich analytisch und IR-spektroskopisch mit dem bei (a) beschriebenen Produkt vollkommen identisch. (Gef.: C, 38.49; H, 4.87; N, 4.07. $C_{12}H_{15}MnNO_3PS_2$ ber.: C, 38.82; H, 4.07; N, 3.77%.)

(2). *Pyridintricarbonyl(diphenyldithiophosphinato)mangan*. (a). Aus $(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_4$ und C_5H_5N . Zu einer Lösung von 612 mg (1.31 mMol) $(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_4$ in 15 ml Petroläther gibt man bei Raumtemperatur 110 mg (1.39 mMol) C_5H_5N zu. Es setzt sofort CO-Entwicklung ein, wobei sich gelboranges $(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3C_5H_5N$ abzuscheiden beginnt. Man rührt nach Beendigung der Gasentwicklung noch etwa 2 Stdn. Dann wird filtriert (G3) und solange mit Petroläther gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Anschliessend trocknet man i. Vak. Ausbeute etwa 85%. (Gef.: C, 51.80; H, 3.42; Mn, 11.07; N, 2.90; S, 13.21; Mol.-Gew. osmom. in Benzol, 450. $C_{20}H_{15}MnNO_3PS_2$ ber.: C, 51.40; H, 3.24; Mn, 11.75; N, 3.00; S, 13.72%; Mol.-Gew., 467.384.)

(b). Aus $[(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ und C_5H_5N . Zu einer Suspension von 652

mg (0.84 mMol) $[(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$ in 20 ml Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 140 mg (1.77 mMol) C_5H_5N in 10 ml Benzol bei Raumtemperatur zugesetzt. Im Verlaufe der Reaktionszeit von 4–5 Stdn. verschwindet das unlösliche $[(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3]_2$, es entsteht eine klare, orangefarbene Lösung. Danach wird kurz auf 50° erwärmt; man lässt abkühlen engt i. Vak. auf 3–5 ml ein. Anschliessend setzt man etwa 15–20 ml Petroläther zu, worauf eine gelborange Verbindung ausfällt. Das entstandene $(C_6H_5)_2PSSMn(CO)_3C_5H_5N$ wird abfiltriert (G3), mehrfach mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das entstandene Produkt ist analytisch und IR-spektroskopisch mit der unter (a) beschriebenen Verbindung identisch. (Gef.: C, 51.89; H, 3.50; N, 2.89. $C_{20}H_{15}MnNO_3PS_2$ ber.: C, 51.40; H, 3.24; N, 3.00%.)

(3). *Pyridintricarbonyl(diäthylthiophosphinato)rhenium⁵*. (a). Aus $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ und C_5H_5N . Zu einer gerührten Lösung von 839 mg (1.86 mMol) $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ in 50 ml Petroläther gibt man 147 mg (1.86 mMol) Pyridin. Nach 8-stündiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur ist die CO-Entwicklung abgeklungen und das Umsetzungsprodukt ausgefallen. Es wird abgesaugt (G3-Fritte), mit mehreren Portionen Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 85%. (Gef.: C, 28.59; H, 3.02; N, 2.79; Re, 39.10; S, 12.60. $C_{12}H_{15}NO_3PReS_2$ ber.: C, 28.76; H, 3.01; N, 2.79; Re, 37.05; S, 12.76%.)

(b). Aus $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ und C_5H_5N . Zu einer gerührten Suspension von 847 mg (1.0 mMol) $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ in 25 ml Benzol gibt man 158 mg (2.0 mMol) Pyridin. Nach 8-stündiger Reaktionsdauer engt man die entstandene Lösung auf 10 ml ein und fällt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Petroläther aus. Es wird auf einer Fritte (G3) gesammelt und mit mehreren Portionen Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das entstandene $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3C_5H_5N$ ist analytisch und IR-spektroskopisch mit dem unter (a) beschriebenen Produkt identisch. (Gef.: C, 28.85; H, 3.14; N, 3.06. $C_{12}H_{15}NO_3PReS_2$ ber.: C, 28.76; H, 3.01; N, 2.79%.)

(4). *(Triphenylphosphin)tricarbonyl(diäthylthiophosphinato)rhenium³*. (a). 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 auf 60–70° und lässt wieder abkühlen. Die Verbindung wird abfiltriert (G3), zweimal mit je 10 ml warmem Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. (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.)

(b). Aus $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ und $P(C_6H_5)_3$. Eine Mischung aus 122 mg (0.144 mMol) $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ und 76 mg (0.29 mMol) $P(C_6H_5)_3$ wird in 10 ml Benzol 2 Stdn. unter Rückfluss erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Abkühlen wird noch 1 Std. gerührt, das Benzol i. 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 i. Vak. getrocknet. Sie ist analytisch und IR-spektroskopisch mit der unter (a) angegebenen Substanz identisch. (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%.)

(5). *(Triphenylphosphin)tricarbonyl(diphenylthiophosphinato)rhenium*. (a). Aus

$(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_4$ und $P(C_6H_5)_3$. Eine Mischung aus 484 mg (0.88 mMol) $(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_4$ und 232 mg (0.88 mMol) $P(C_6H_5)_3$ wird mit 15 ml Cyclohexan versetzt und gerührt. Man arbeitet nach der unter (4a) angegebenen Vorschrift weiter auf. Das schwach gelbliche $(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_3P(C_6H_5)_3$ erhält man in einer Ausbeute von etwa 80%. (Gef.: C, 50.94; H, 3.34; Re, 23.98; S, 8.02; Mol.-Gew. osmom. in Benzol, 779. $C_{33}H_{25}O_3P_2ReS_2$ ber.: C, 50.70; H, 3.22; Re, 23.82; S, 8.20%; Mol.-Gew., 781.836.)

(b). Aus $[(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ und $P(C_6H_5)_3$. Eine Mischung aus 446 mg (0.43 mMol) $[(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$ und 226 mg (0.86 mMol) $P(C_6H_5)_3$ wird nach der unter (4b) gegebenen Vorschrift bearbeitet. Das gelbliche $(C_6H_5)_2PSSRe(CO)_3P(C_6H_5)_3$ ist analytisch und IR-spektroskopisch mit dem unter (a) beschriebenen Produkt identisch. (Gef.: C, 53.00; H, 3.50. $C_{33}H_{25}O_3P_2ReS_2$ ber.: C, 50.70; H, 3.22%.)

IV. IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter 700 cm^{-1}) diente eine CsJ-Austauschoptik.

DANK

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

LITERATUR

- 1 R. L. LAMBERT UND T. A. MANUEL, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1287.
- 2 E. LINDNER UND K.-M. MATEJCEK, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C57.
- 3 E. LINDNER UND K.-M. MATEJCEK, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 283.
- 4 E. LINDNER UND H. BERKE, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 H. BERKE, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, (1971).

J. Organometal. Chem., 34 (1972)