

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON EIN- UND ZWEIZÄHNIGEN DITHIO- PHOSPHINATO-KOMPLEXEN DES RHENIUMS

EKKEHARD LINDNER und HEINZ BERKE

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Dezember 1971)

SUMMARY

By the reaction of $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ with NH_3 , which is not provided with π -acceptor properties, according to eqns. (1) and (2) respectively, a temperature dependent stepwise substitution of the originally bidentate $(C_2H_5)_2PSS^-$ anion can be observed. In contrast to this result unidentate weak π -acceptors replace CO according to eqn. (3). If bidentate P- [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane = DP] or N- (2,2'-Bipyridyl = Bipy) ligands with π -acceptor properties are used, partial substitution of the $(C_2H_5)_2PSS^-$ anion according to eqns. (5) and (6) is observed. If the reaction is carried out under specific conditions according to eqn. (4) the weaker chelating effect of DP, in comparison with Bipy, is shown by the formation of a DP bridged complex, in which by analogy to eqn. (3) only CO substitution occurs. The structures of the newly prepared compounds are discussed on the basis of their 1H and ^{31}P NMR and their IR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ mit NH_3 , welches über keine π -Acceptoreigenschaften verfügt, beobachtet man in Abhängigkeit von der Temperatur gemäss Gl. (1) bzw. (2) schrittweise Substitution des zunächst zweizählig fungierenden $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Anions. Einzähnlige, schwache π -Acceptoren ersetzen dagegen gemäss Gl. (3) CO. Verwendet man zweizähnlige P- [1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan = DP] oder N- (2,2'-Bipyridyl = Bipy) Liganden mit π -Acceptoreigenschaften, so stellt man entsprechend Gl. (5) und (6) Teilsubstitution des $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Anions fest. Der gegenüber Bipy geringere Chelateffekt von DP macht sich bei spezifischer Reaktionsführung gemäss Gl. (4) durch die Bildung eines DP-verbrückten Komplexes bemerkbar, bei dem analog Gl. (3) nur CO-Substitution eingetreten ist. Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen werden anhand ihrer 1H - und ^{31}P -NMR- sowie ihrer IR-Spektren diskutiert.

EINLEITUNG

In früheren Arbeiten¹⁻⁴ berichteten wir ausführlich über Dithiophosphinato-Komplexe von Metallen der 6. und 7. Nebengruppe in niedrigen Oxidationsstufen.

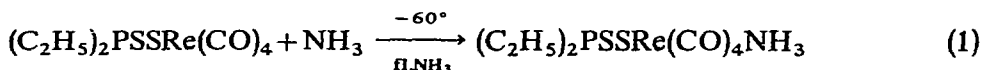
In Fortführung unserer Untersuchungen befassten wir uns nun mit der Darstellung von Dithiophosphinato-Komplexen, in denen der verwendete $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Ligand ein- oder zweizählig fungiert. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass bereits Hartman und Wojcicki⁵ Einzähligkeit beim Dimethyldithiophosphat- sowie Houk und Lustig⁶ beim Difluordithiophosphat-Liganden in einigen Fällen festgestellt haben.

RESULTATE UND DISKUSSION

1. Das Verhalten von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ gegenüber einzähligen Liganden

Bei der Einwirkung von einzähligen Liganden auf $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ fällt die unterschiedliche Reaktionsweise von Liganden auf, welche über geringere bzw. stärkere π -Acceptoreigenschaften als der $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Rest verfügen.

Setzt man $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ bei -60° mit NH_3 um, welches gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, so wird keine CO-Entwicklung festgestellt, sondern auf Grund der Elementaranalyse, dem IR- und 1H -NMR-Spektrum die Addition von 1 Mol NH_3 :



Das farblose Tetracarbonyl(amin)(diäthylthiophosphinato)rhenium löst sich in Benzol und halogenierten Kohlenwasserstoffen und schmilzt bei 168° . Bei -60° läuft die Verdrängung eines S-Atoms des $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Liganden, begünstigt durch Polarisierungseffekte des Lösungsmittels, der einfachen CO-Substitution den Rang ab. NH_3 erscheint als ein gegenüber dem $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Rest schlechterer π -Acceptor auf Grund des schwächeren *trans*-Effektes für einen solchen Reaktionsverlauf durchaus geeignet.

Das in Fig. 1 abgebildete Strukturmodell für $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4NH_3$ lässt sich vor allem mit Hilfe des 1H -NMR-Spektrums beweisen.

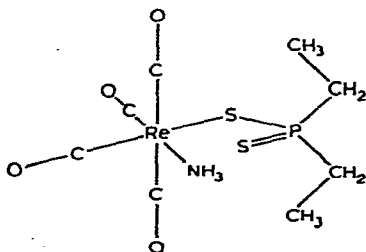


Fig. 1. Strukturmodell von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4NH_3$.

Bei einzähliger Verknüpfung des $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Restes ist die Rotation um die P-S-Bindungsachse bei Raumtemperatur ungehindert, was einer magnetischen Äquivalenz der Äthylgruppen gleichkommt. Eine starre chelatartige Bindung über beide S-Atome ist mit Sicherheit auszuschliessen, da im Spektrum nur eine durch ^{31}P -Kopplung verdoppelte Signalgruppe für die Äthylreste auftritt (vgl. Fig. 2a). Im $\{^{31}P\}$ -spinentkoppelten Spektrum zeigt sich ein einheitliches Quartett und Triplet für die beiden Äthylreste (vgl. Fig. 2b).

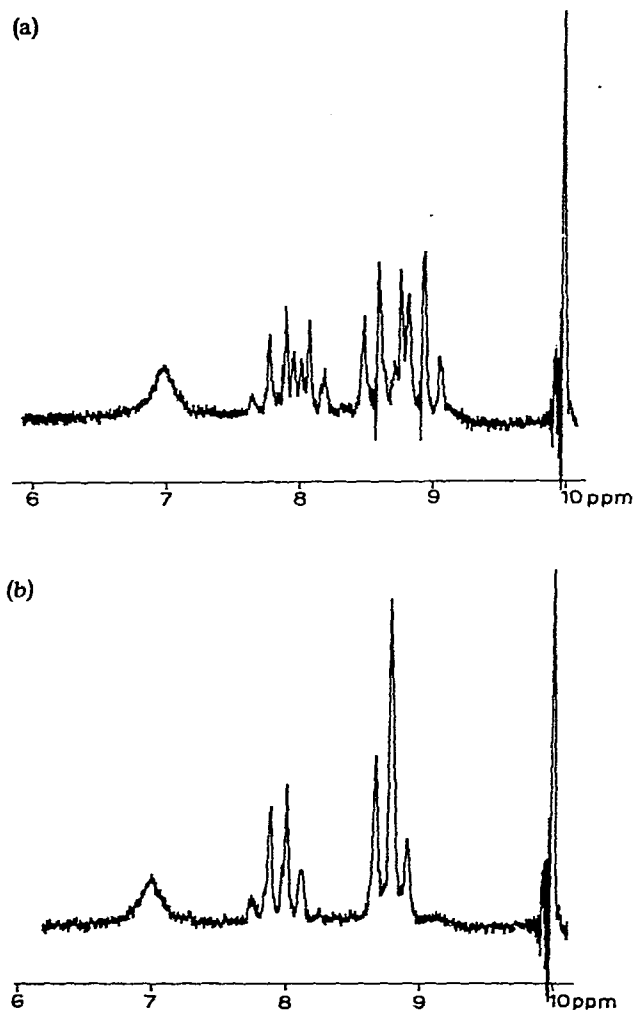
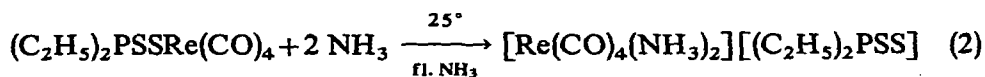


Fig. 2. (a) ^1H -NMR- und (b) $\{^{31}\text{P}\}$ -spinentkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4\text{NH}_3$ in CDCl_3 (Standard TMS).

Die zugehörigen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen gehen aus Tabelle 1 (S. 149) hervor.

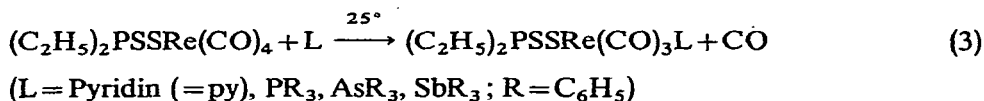
Setzt man $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ mit NH_3 nun bei Raumtemperatur um, so wird der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSS}^-$ -Ligand schliesslich als Anion abgespalten, wobei sich das bereits bekannte $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kation⁷ bildet:



Bemerkenswerterweise findet also selbst unter drastischeren Bedingungen keine CO-Substitution statt.

Lässt man auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ Liganden wie Pyridin, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ², $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oder $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ einwirken, die bereits über π -Acceptoreigenschaften ver-

fügen, so tritt Substitution ausschliesslich bei *trans*-ständigen CO-Gruppen ein, was zu *cis*-Re(CO)₃-Anordnungen führt:



Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den vor kurzem durchgeführten Berechnungen der CO-Kraftkonstanten² bei Tetracarbonyl(diorganylthio-phosphinato)rhenium-Komplexen sowie mit dem *trans*-Effekt. Die bis auf die Antimon-Verbindung (blassgelb) farblosen Komplexe lösen sich in polaren organischen Solvenzien und sind im kristallinen Zustand thermisch und gegenüber Luftsauerstoff stabil.

Speziell (C₂H₅)₂PSSRe(CO)₃py und (C₂H₅)₂PSSRe(CO)₃Sb(C₆H₅)₃ sind ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht worden. Die starre Fixierung der in diesen Molekülen auftretenden PS₂C₂-Tetraeder lässt 2 magnetisch inäquivalente Äthylgruppen erwarten.

Im Falle der Pyridin-Verbindung treten neben den Pyridinprotonen durch H-H- und P-H-Kopplungen schwer zuzuordnende Multipletts für die Methylen- und P-H-Kopplungen jeweils verdoppelte Tripletts der Methylgruppen. Beide Methylgruppen sind isoliert, weil eine von beiden verhältnismässig stark nach hohem Feld verschoben ist; sie wird durch den Anisotropiekegel des Pyridins abgeschirmt. Die Integration der Pyridin- zu den aliphatischen Protonen verhält sich wie 1/2. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen von (C₂H₅)₂PSSRe(CO)₃py gehen aus Tabelle 1 (S. 149) hervor.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (C₂H₅)₂PSSRe(CO)₃Sb(C₆H₅)₃ ist demjenigen der Pyridin-Verbindung an die Seite zu stellen. Bei {³¹P}-Spinentkopplung treten zwei Quartetts für die Methylen- und zwei Tripletts für die Methyl-Protonen auf. Es

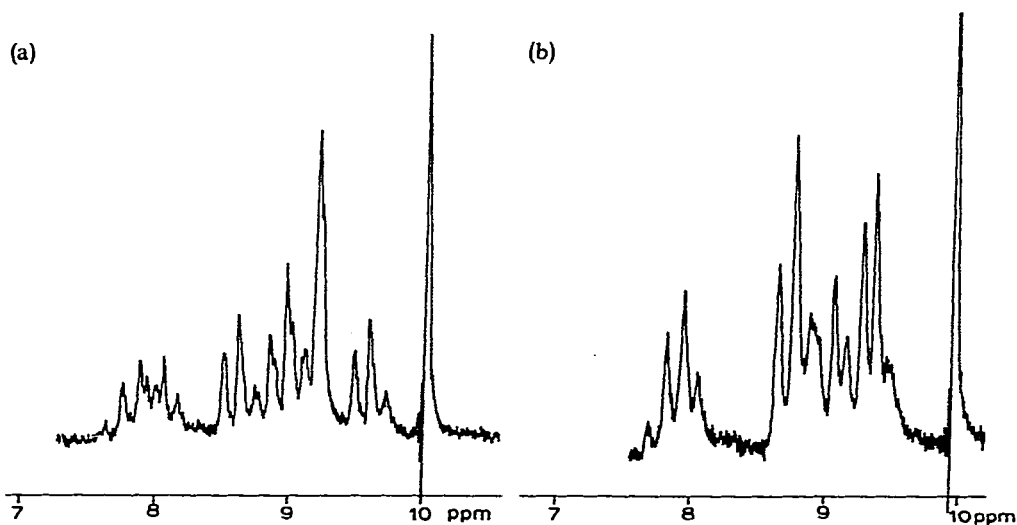


Fig. 3. (a) Nichtentkoppeltes und (b) ³¹P-entkoppeltes ¹H-NMR-Spektrum von (C₂H₅)₂PSSRe(CO)₃-Sb(C₆H₅)₃ in CDCl₃ (Standard TMS).

existieren also zwei chemisch verschiedene Äthylgruppen, d.h. der $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Ligand ist an das Rhenium zweizählig starr fixiert. Aus Vergleichsgründen mit der NH_3 -Verbindung in der dergenannte Ligand einzählig fungiert, sei nun auch das 1H -NMR-Spektrum von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3Sb(C_6H_5)_3$ für den nichtentkoppelten (a) und $\{^{31}P\}$ -entkoppelten (b) Fall abgebildet.

Die Kopplungskonstanten für den antimonsubstituierten Rhenium-Komplex sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefasst. Auf Grund der NMR-Untersuchungen kommt für die monosubstituierten Verbindungen, in denen der $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Ligand zweizählig fungiert, das in Fig. 4 wiedergegebene Strukturmodell in Frage.

TABELLE 1

VERGLEICHENDE ZUSAMMENSTELLUNG DER KOPPLUNGSKONSTANTEN UND CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN (TMS-STANDARD) VON $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3L$ ($L=py, Sb(C_6H_5)_3$) UND $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4NH_3$

Verbindung	Gruppe ^a	Kopplungskonstanten J (Hz)			Chemische Verschiebungen δ (in ppm)	
		J_{P/H_a}	J_{P/H_b}	J_{H_a/H_b}	-CH ₂ -	-CH ₃
		$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4NH_3$	$(C_2H_5)_2$	10.3	20.4	6.9
$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3py$	$(C_2H_5)_{exo}$ $(C_2H_5)_{endo}$		21.0 20.0	6.3 7.0		0.7 1.4
$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3Sb(C_6H_5)_3$	$(C_2H_5)_{exo}$ $(C_2H_5)_{endo}$	10.5	21.3 22.5	7.2 6.0	2.1 0.85	1.2 0.6

^a *exo* = *exo*-ständig zum Substituenten; *endo* = *endo*-ständig zum Substituenten.

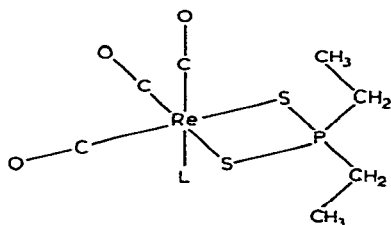
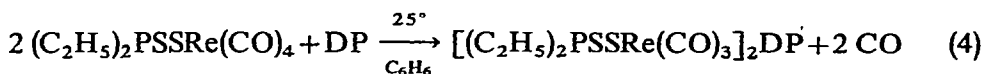


Fig. 4. Strukturmodell für die Substitutionsverbindungen $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3L$ ($L=py, PR_3, AsR_3, SbR_3$; $R=C_6H_5$).

Kinetische Untersuchungen über den Substitutionsmechanismus gemäss Gl. (3) werden im Rahmen eines anderen Zusammenhanges, über den demnächst⁸ berichtet wird, durchgeführt.

II. Das Verhalten von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ gegenüber zweizähigen Liganden

Bei der Einwirkung des zweizähigen 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthans (= DP) auf $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ beobachtet man unterschiedliche Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur und der Reaktionsführung. Lässt man bei 25° eine benzolische DP-Lösung zu einer solchen von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ tropfen, so bildet sich gemäss Gl. (4):



überwiegend unter CO-Eliminierung ein farbloser, in Pyridin gut und Benzol mässig löslicher, DP-verbrückter Komplex, welcher sich oberhalb 152° zersetzt und gegenüber Luftsauerstoff stabil ist.

Zum Beweis des in Fig. 5 wiedergegebenen Strukturmodells eignet sich vor allem das ^{31}P -NMR-Spektrum. Bei -120.1 ppm beobachtet man nämlich im Falle von $\{^1\text{H}\}$ -Rauschentkopplung ein ^{31}P -Dublett, welches vom Dithiophosphinat-System herrührt. Bei ähnlichen Verbindungen wurde ebenfalls in diesem Bereich ein ^{31}P -Signal aufgefunden². Die Aufspaltung ist auf eine Kopplung über Schwefel und Rhenium mit nur einem DP-Phosphor zurückzuführen, was in Übereinstimmung mit der Brückenfunktion des DP-Liganden steht. Die ^{31}P -Resonanz von DP tritt gleichfalls durch die Rückkopplung zum schwefelgebundenen Phosphor als Dublett bei -28.1 ppm auf.

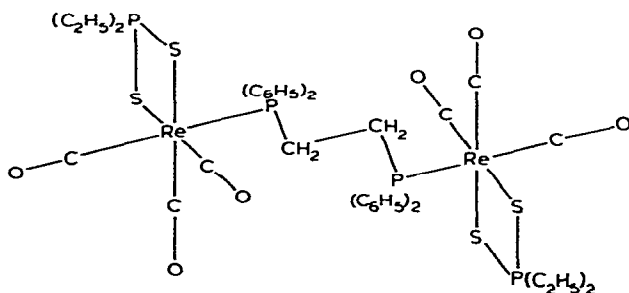
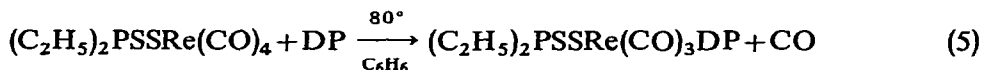


Fig. 5. Strukturmodell von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2\text{DP}$.

Setzt man $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ mit DP dagegen in siedendem Benzol um, so entsteht bei spezifischer Reaktionsführung jetzt das monomere, farblose, in halogenierten Kohlenwasserstoffen, Benzol und THF lösliche, stabile Tricarbonyl-1,2-bis(diphenylphosphin)äthan(diäthylidithiophosphinato)rhenium vom Schmelzpunkt 193° (u. Zers.):



Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{DP}$ tritt bei $\{^1\text{H}\}$ -Rauschentkopplung bei -82 ppm ein intensitätsschwaches Triplet auf, welches dem Phosphor des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSS}^-$ -Liganden zuzuordnen ist. Die dreifache Aufspaltung lässt sich auf die Kopplung mit den beiden chemisch äquivalenten Phosphoratomen des DP-Restes zurückführen. Die starke Verschiebung des ^{31}P -Signals nach hohem Feld wird durch dessen einzählige Verknüpfung mit dem Rheniumatom verursacht. Damit wird der geringen Positivierung des Phosphors, die auf den nicht gebundenen zweiten Schwefel zurückzuführen ist, Rechnung getragen. Bei $\{^1\text{H}\}$ -Rauschentkopplung haben die gleichwertigen Phosphoratome des zweizähligen gebundenen DP-Substituenten nur einen gemeinsamen ^{31}P -Nachbarn und absorbieren so als Dublett. Die P-P-Kopplungskonstante über Rhenium und Schwefel hinweg liegt bei 15 Hz. Damit ist das in Fig. 6 wiedergegebene Strukturmodell mit Einzähligkeit des Dithiophosphinat- und Zweizähligkeit des DP-Liganden gesichert.

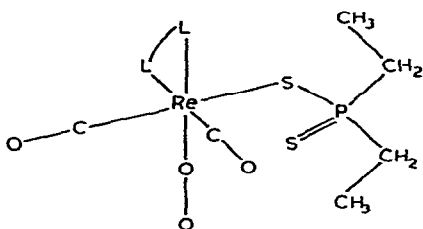
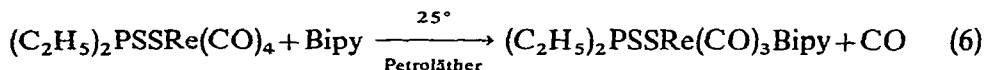


Fig. 6. Strukturmodell von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3L-L$ ($L-L=DP, Bipy$).

Substitutionsreaktionen an Difluordithiophosphatometallcarbonylen mit DP haben auch Houk und Lustig⁶ beschrieben. Sie stellten ebenfalls zweizählig gebundenes DP fest, während der Phosphato-Ligand einzählig an das Koordinationszentrum geknüpft ist. Offenbar ist der Austausch des Schwefel- gegen den Phosphor-Liganden nicht zuletzt dadurch begünstigt, dass ein viergliedriger Chelatring durch einen spannungsfreien Fünfring ersetzt wird. Zu hohe Aktivierungsparameter dieses Austausches verhindern offensichtlich den Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur, so dass hier nur CO-Substitution eintritt.

Die Umsetzung von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ mit 2,2'-Bipyridyl (= Bipy) ist der zuletzt genannten mit DP völlig an die Seite zu stellen:



Die Löslichkeit des Tricarbonyl-2,2'-bipyridyl(diäthylthiophosphinato)-rheniums ist in fast allen Solvenzien gering.

Im 1H -NMR-Spektrum (Pyridinlösung) treten im Bereich von 2.5–2 ppm (TMS-Standard) 2 Triplets auf, die bei spinentkoppeltem Phosphor in ein Signal übergehen. Die beiden Methylgruppen sind damit in Folge freier Rotation des $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Liganden äquivalent. Während bei P-H-Kopplungen die Wechselwirkung über ein β -C-Atom im allgemeinen stark ist, ist die α -Kopplungskonstante der Erfahrung nach stets geringer. Daher liegen die für die Methylgruppen zu erwartenden Quartetts übereinander, womit die Zuordnung erschwert wird. Bei $\{^{31}P\}$ -Entkopplung zeigen beide $-CH_2-$ -Gruppen ein leicht verzerrtes Quartett. Sämtliche Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

TABELLE 2

KOPPLUNGSKONSTANTEN UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3Bipy$

Kopplungskonstanten J (Hz)			Chemische Verschiebungen in ppm	
J_{P/H_α}	J_{P/H_β}	J_{H_α/H_β}	$-CH_2-$	$-CH_3$
11.1	19.8	6.6	2.1	1.2

Die Ergebnisse dieser und der IR-Spektren stimmen mit einem Strukturmodell überein, welches auch in Fig. 6 für die DP-Verbindung diskutiert wurde.

III. Diskussion der IR-Spektren

Das IR-Spektrum von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4NH_3$ ist im 5μ -Bereich durch 4 intensive Absorptionen charakterisiert, die C-O-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $3A' + A''$ (Punktgruppe C_s) entsprechen (vgl. Tab. 3). Die 4 Banden *cis*-ständiger CO-Gruppen sind im Vergleich zu denjenigen des $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$

TABELLE 3

$\nu(C-O)$ - UND $\nu(P-S)$ -VALENZSCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) VON VERBINDUNGEN DES TYPUS $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3L$ ($L=CO, py, P(C_6H_5)_3, As(C_6H_5)_3, Sb(C_6H_5)_3$) UND VON $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4NH_3$

Verbindung	$\nu(C-O)$	$\nu_{as}(PS_2)$ bzw. $\nu(P=S)^*$	$\nu_s(PS_2)$ bzw. $\nu_{as}(P-S-Re)^*$	Phase
$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$	2107 m (A_1) 2006,5 sst (B_1) 1989 st (A_1) 1950 st-sst (B_2)			Lösg. CCl_4
$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4NH_3^a$	2105 st (A') 2000 st (A'') 1980 sst (A') 1939 sst (A') 2105 m (A') 2008 sst (A'') 1996 st (A') 1948 st-sst (A')	622 m (B_2) 586 st	498 s (A_1) 481 m	Lösg. n-Hexan KBr/fest
$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3py$	2027 sst (A') 1922 sst (A') 1908 sst (A'')			Lösg. CCl_4
$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3P(C_6H_5)_3$ (ref. 2)	2018 sst (A') 1927 sst (A') 1900 sst (A'') 2027 sst (A') 1933 sst (A') 1906 sst (A'')	646 m (A'') 633 m (A'')	488 m (A') 485 s (A')	KBr/fest KBr/fest
$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3As(C_6H_5)_3$	2020 sst (A') 1924 sst (A') 1902 sst (A'') 2029 st (A') 1933 st (A') 1915 st (A'')	632 m (A'')	476 m (A')	KBr/fest
$(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3Sb(C_6H_5)_3$	2018 sst (A') 1925 sst (A') 1904 sst (A'') 2028 sst (A') 1933 sst (A') 1917 sst (A'')	629 m (A'')	466 m (A')	KBr/fest
				Lösg. CCl_4

^a In diesem Falle gilt die mit * gekennzeichnete Zuordnung.

praktisch lagekonstant. Dies ist auf die starke Donorwirkung von NH_3 zurückzuführen, welches zusammen mit dem einzähnig gebundenen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSS}^-$ -Liganden eine ähnliche Funktion wie der vormals zweizähnig gebundene $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSS}^-$ -Rest übernimmt. Die endständige $\nu(\text{P}=\text{S})$ -Valenzschwingung ordnen wir bei 586 cm^{-1} , die asymmetrische $\nu(\text{P}-\text{S}-\text{Re})$ -Schwingung bei 481 cm^{-1} zu.

Die monosubstituierten Komplexe der Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L}=\text{py}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) zeigen im Bereich endständiger C-O-Valenzschwingungen jeweils drei starke Banden der Rassen $2A' + A''$ (Punktgruppe C_s , vgl. Tabelle 3), die sich in ihrer Frequenzlage sehr ähnlich sind. Die C_{3v} -Symmetrie (Übergang $C_{3v} \rightarrow C_s$) ist derart gestört, dass die E-Schwingung zwischen 15 und 30 cm^{-1} selbst in Lösung aufgespalten wird. Nach Lage, Frequenzdifferenz und Intensität handelt es sich jedoch um *cis*-ständige CO-Moleküle.

Die Zuordnung der asymmetrischen und symmetrischen P-S-Valenzschwingungen erfolgt nach bereits früher erwähnten Gesichtspunkten². Aus dem IR-Spektrum lässt sich in Übereinstimmung mit den ¹H-NMR-Spektren folgern, dass der Substituent stets in *trans*-Stellung zu einer CO-Gruppe eingebaut wird, wobei die Zweizähnigkeit des Chelatliganden erhalten bleibt.

Auch die drei Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{DP}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2\text{DP}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{Bipy}$ mit den je 2 potentiell zweizähnigen Liganden $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSS}^-$ und DP weisen im $5\text{ }\mu$ -Bereich drei intensive Banden der Rassen $2A' + A''$ auf (Punktgruppe C_s für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{L}-\text{L}$; $\text{L}-\text{L}=\text{DP}$, Bipy; sowie C_s -Lokalsymmetrie für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2\text{DP}$).

Dass im Falle der monomeren und verbrückten DP-substituierten Rheniumverbindung die zum einzähnigen Dithiophosphinat-Liganden ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{-DP}$) bzw. zum Phosphoratom des Phosphin-Liganden ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2\text{DP}$)

TABELLE 4

$\nu(\text{C}-\text{O})$ - UND $\nu(\text{P}-\text{S})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) VON VERBINDUNGEN DES TYPS $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{L}-\text{L}$ ($\text{L}-\text{L}=\text{Bipy}$, DP)

Verbindung	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$ bzw. $\nu(\text{P}=\text{S})^*$	$\nu_s(\text{PS}_2)$ bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{S}-\text{Re})^*$	Phase	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{DP}^a$	2025 sst (A')	604 st	494 m	KBr/fest	
	1951 sst (A')				
	1909 sst (A'')				
	2031 sst (A')				Lösg. CH_2Cl_2
	1956 sst (A')				
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2\text{DP}$	1915 sst (A'')	632 m (A'')	479 s-m (A')	KBr/fest	
	2025 st (A')				
	1936 st (A')				
	1891 sst (A'')				Lösg. CH_2Cl_2
	2025 sst (A')				
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3\text{Bipy}^a$	1928 sst (A')	607 st	504 m	KBr/fest	
	1897 sst (A'')				
	2017 st-ssst (A')				
	1928 st-ssst (A')				
	1895 sst (A'')				

^a In diesem Falle gilt die mit * gekennzeichnete Zuordnung.

trans-ständige A'-C-O-Schwingung praktisch bei der gleichen Wellenzahl absorbiert, hängt mit der Ähnlichkeit des Acceptorverhaltens der einzähnig gebundenen S- bzw. P-Liganden zusammen. Im Vergleich zum monomeren $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3DP$ sind allerdings die Frequenzen der durch die Symmetrieebene gespiegelten CO-Gruppen im verbrückten $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2DP$ (Rassen A' + A'') langwellig verschoben (vgl. Tab. 4).

Dies hängt offensichtlich mit einem in Fig. 5 angenommenen Mehrzentrensystem des hier zweizähnig fungierenden $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Liganden zusammen, der in der Lage ist, zusätzlich über ein π -System negative Ladung an die zu ihm *trans*-ständigen CO-Gruppen weiterzuleiten. Als weiteren Beweis dafür kann man die in der verbrückten DP-Verbindung im Vergleich zum entsprechenden monomeren Komplex kurzwellig verschobene $\nu_{as}(PS_2)$ ansehen (vgl. Tab. 4). Dieses Dreizentrensystem sollte auf alle Fälle zu einer erhöhten P-S-Bindungsordnung beitragen. Die von Hartman und Wojcicki⁵ getroffenen Zuordnungen bezüglich der P-S-Valenzschwingungen in Dithiophosphato-Komplexen stehen im Widerspruch zu unserem Ergebnis.

Nachdem im Spektrum von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3Bipy$ eine starke Bande bei 607 cm^{-1} auftritt, die mit derjenigen von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3DP$ direkt vergleichbar ist, kann auch hier Einzähnigkeit des $(C_2H_5)_2PSS^-$ -Liganden angenommen werden. Dies geht im übrigen auch aus dem 1H -NMR-Spektrum hervor.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen müssen unter Luftausschluss in N_2 -Atmosphäre mit N_2 -gesättigten und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

I. Umsetzung von $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ mit einzähnigen Liganden

(1) Tetracarbonyl(ammin)(diäthylthiophosphinato)rhenium

902 mg (2 mMol) $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ werden bei -60° in 50 ml flüssigem NH_3 in einem Kühlmantelgefäß gerührt. Wenn nach 10-stdg. Reaktionsdauer alles Ausgangsprodukt gelöst ist, kann überschüssiges NH_3 bei -30° abgedampft werden. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Benzol/Petroläther umgefällt. Die reine Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 168° . Ausb. 80%. (Gef.: C, 19.95; H, 2.76; N, 3.28; Re, 41.20; S, 13.10. $C_8H_{13}NO_4PReS_2$ ber.: C, 20.51; H, 2.80; N, 2.99; Re, 39.74; S, 13.69%; Mol.-Gew., 468.50.)

(2) Tetracarbonyl(diammin)rhenium-diäthylthiophosphinat

Auf 750 mg (1.66 mMol) $(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_4$ wurden in einem Einschlussrohr 10 ml NH_3 kondensiert. Die Reaktionsmischung lässt man 70 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Nach dem Abdampfen des NH_3 wird das Rohprodukt mit Benzol gewaschen und zur weiteren Reinigung in Aceton an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Das mit Petroläther gefällte $[Re(CO)_4(NH_3)_2][(C_2H_5)_2PSS]$ wird nach dem Sammeln auf einer Fritte (G3) im Vakuum getrocknet. Ausbeute 63%. (Gef.: C, 20.45; H, 3.64; N, 5.57. $C_8H_{16}N_2O_4PReS_2$ ber.: C, 19.79; H, 3.32; N, 5.76%; Mol.-Gew., 458.53.) ($\nu(C-O)$: 2116 s-m (A_1); 2012 sst (B_1); 1995 st (A_1); 1948 st (B_2); Lösung in CH_3CN/CCl_4).

(2a) *Tetracarbonyl(diammin)rhenium-tetraphenylborat*

Die Charakterisierung des $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kations erfolgte nach einer bekannten Vorschrift⁷ mit $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Ausb. 71%. (Gef.: C, 52.91; H, 4.50. $\text{BC}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$ ber.: C, 51.62; H, 4.02%; Mol.-Gew., 651.54.)

(3) *Tricarbonyl(pyridin)(diäthylthiophosphinato)rhenium*

Zu einer Lösung von 839 mg (1.86 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ in 50 ml Petroläther gibt man 0.15 ml (1.86 mMol) Pyridin. Nach 8-stdg. Reaktionsdauer bei Raumtemperatur ist die CO-Entwicklung abgeklungen und das Umsetzungsprodukt ausgefallen. Es wird abgesaugt (G3), mit mehreren Portionen Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 85%. (Gef.: C, 28.59; H, 3.02; N, 2.79; Re, 39.10; S, 12.60. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{PReS}_2$ ber.: C, 28.76; H, 3.01; N, 2.79; Re, 37.05; S, 12.76%; Mol.-Gew., 506.62.)

(4) *Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ mit $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$*

Zu einer bei Raumtemperatur gerührten Lösung von 1 mMol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ in 50 ml Benzol gibt man 1 mMol $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (M = As, Sb). Nach 8-stdg. Reaktionsdauer engt man die 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 im Vakuum getrocknet.

(a) *Tricarbonyl(triphenylarsin)(diäthylthiophosphinato)rhenium*. Ausb. 70%. (Gef.: C, 40.72; H, 3.46; Re, 26.10; S, 9.00. $\text{AsC}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{PReS}_2$ ber.: C, 41.14; H, 3.45; Re, 25.52; S, 8.78%; Mol.-Gew., 729.70.)

(b) *Tricarbonyl(triphenylstibin)(diäthylthiophosphinato)rhenium*. Ausb. 70%. (Gef.: C, 39.14; H, 3.35; Re, 25.60; S, 8.54. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{PReS}_2\text{Sb}$ ber.: C, 38.67; H, 3.25; Re, 23.98; S, 8.26%; Mol.-Gew., 776.53.)

II. *Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ mit zweizähligen Liganden*(1) *μ -1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan-bis[tricarbonyl(diäthylthiophosphinato)rhenium]*

Eine Lösung von 463 mg (1.16 mMol) DP tropft man innerhalb von 5–6 Stdn. bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von 700 mg (1.55 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ in 25 ml Benzol. Man lässt noch eine zusätzliche Stunde reagieren bis die CO-Entwicklung völlig abgeklungen ist. Um die Ausfällung des Reaktionsproduktes zu vervollständigen engt man die Lösung im Vakuum vorsichtig auf 15–20 ml ein und saugt die noch unreine Verbindung auf einer Fritte (G3) ab. Die Reinigung erfolgt durch Umfällen aus Benzol/Petroläther und Waschen des auf einer Fritte (G3) gesammelten Produktes mit Petroläther. Nach dem Trocknen im Vakuum ist die Verbindung analysenrein. Ausb. 50% (Gef.: C, 38.98; H, 1.97; Re, 28.80; S, 9.70. $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_2\text{S}_4$ ber.: C, 38.58; H, 3.56; Re, 29.90; S, 10.30; Mol.-Gew., 1245.34.)

(2) *Tricarbonyl-1,2-bis(diphenylphosphin)äthan(diäthylthiophosphinato)-rhenium*

Innerhalb von 5–6 Stdn. versetzt man eine Lösung von 796 mg (2 mMol) DP in Benzol bei 80° mit einer Lösung von 902 mg (2 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ in 25 ml Benzol. Nachdem das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur abge-

kühlt ist, dampft man das Lösungsmittel vollständig ab und reinigt das Rohprodukt chromatographisch in CHCl_3 an einer Al_2O_3 -Säule (Akt. II). Ausb. 89%. (Gef.: C, 47.90; H, 4.18; Re, 22.30; S, 8.18. $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}_3\text{ReS}_2$ ber.: C, 48.23; H, 4.17; Re, 22.66; S, 7.80%; Mol.-Gew., 821.89.)

(3) *Tricarbonyl-2,2'-bipyridyl(diäthylthiophosphinato)rhenium*

Zu einer gerührten Lösung von 839 mg (1.86 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ in 50 ml Petroläther gibt man 290 mg (1.86 mMol) Bipy. Nach 8-stdg. Reaktionsdauer arbeitet man wie unter I. (3) auf. Ausb. 90%. (Gef.: C, 35.61; H, 3.03; N, 4.83; Re, 32.20; S, 11.20. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{PReS}_2$ ber.: C, 35.16; H, 3.12; N, 4.82; Re, 32.06; S, 11.04%; Mol.-Gew., 580.80.)

III. ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR- und IR-Spektren

Zur Aufnahme der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren diente ein JNM-C-60H-Spektrometer der Firma JEOL. Diese wurden im 60-MHz-Bereich (^1H -NMR) bzw. bei 24.288 MHz (^{31}P -NMR) gemessen. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 7 Gitterspektrographen mit NaCl Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich ($< 700\text{ cm}^{-1}$) diente eine CsJ-Austauschoptik.

DANK

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

Herrn Priv. Doz. Dr. K. Geibel, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg danken wir verbindlichst für die Aufnahmen der ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren.

LITERATUR

- 1 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C57.
- 2 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 283.
- 3 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *Z. Naturforsch., B.* 26 (1971) 854.
- 4 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 195.
- 5 F. A. Hartman und A. Wojcicki, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 303.
- 6 L. W. Houk und M. Lustig, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2462.
- 7 H. Behrens und P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 128.
- 8 E. Lindner und H. Berke, noch unveröffentlicht.

J. Organometal. Chem., 39 (1972)