

ZUR KENNTNIS VON THIOPHOSPHINATO-KOMPLEXEN DES MANGANS

EKKEHARD LINDNER und HANS-MARTIN EBINGER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Juni 1972)

SUMMARY

Monomeric monothiophosphinato complexes of the type $R_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ are obtained by reaction of the thiophosphinates $R_2\text{POSNa}$ ($R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) with $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ in relatively low yields. In contrast to the dithiophosphinato complexes of manganese these compounds can be substituted with $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. During the reaction of $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSNH}_2$ with $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ no HBr is eliminated. By elimination of CO the monomeric thioamide complex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSNH}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$ is obtained. The IR spectra of the newly prepared compounds are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung der Thiophosphinate $R_2\text{POSNa}$ ($R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ erhält man in nur relativ geringen Ausbeuten die monomeren Monothiophosphinato-Komplexe des Typs $R_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$. Diese Verbindungen lassen sich im Gegensatz zu Dithiophosphinato-Komplexen des Mangans mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ substituieren. Bei der Einwirkung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSNH}_2$ auf $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ wird kein HBr eliminiert. Unter Abgabe von CO erhält man den monomeren Thioamid-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSNH}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$. Die IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

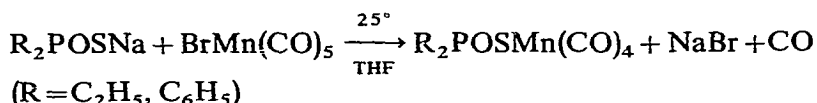
EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Pseudo-Allylsysteme als Liganden gelang uns vor einiger Zeit die Synthese von Dithiocarboxylato-Komplexen des Mangans und Rheniums durch Spaltung der Metall-Kohlenstoff σ -Bindung in den betreffenden Organomangan- bzw. -rheniumpentacarbonylen mit CS_2 ^{1,2}. Diese fallen stets in monomerer Form der Zusammensetzung $\text{RCS}_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) an^{1–5}, wobei eine Dimerisierung bisher nicht gelang. Im Anschluss hieran berichteten wir auch über entsprechende Carboxylato-Komplexe des Rheniums⁶, welche strukturisomer mit den von Kruck und Mitarbeitern beschriebenen Alkoxy-carbonylverbindungen des Mangans und Rheniums^{7,8} sind und sich grundsätzlich anders verhalten als ihre Thioanalogen. Man erhält sie immer als Dimere des Typs $[\text{RCO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3]_2$ ⁶, welche unter CO -Druck reversibel in die monomeren Verbindungen

$\text{RCO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ übergehen. Tetracarbonylstufen, in denen der RCO_2^- -Ligand zwei-zählig fungiert, sind dabei nicht nachweisbar. Wir konnten nun zeigen, dass Dithiophosphinato-Komplexe^{9,10} grundsätzlich ebenfalls monomer ($\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_4$) anfallen, thermisch im Hochvakuum jedoch reversibel in die Dimeren $[\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) überführbar sind. Gewisse Analogien zwischen Dithiocarboxylato- und Dithiophosphinato-Komplexen sind also vorhanden und sollten auch für Carboxylato- und Phosphinato-Derivate erwartet werden. Die Zwischenglieder mit nur einem Schwefelatom müssen unseren Erfahrungen nach bezüglich ihren Eigenschaften eine echte Mittelstellung einnehmen. Wir interessierten uns deshalb zunächst für das Verhalten der noch unbekanntenen Thiophosphinato-Komplexe des Mangans.

RESULTATE UND DISKUSSION

Die Reaktionen von $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ mit den Natriumsalzen der Diphenyl- und Diäthylthiophosphinsäure führen bei 25° in THF stets zu einem Gemisch mindestens zweier Verbindungen. In 20–30%iger Ausbeute liessen sich in beiden Fällen durch Umkristallisieren bzw. Sublimieren die entsprechenden Tetracarbonyl(diorganylthiophosphinato)-Komplexe $\text{R}_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) isolieren:

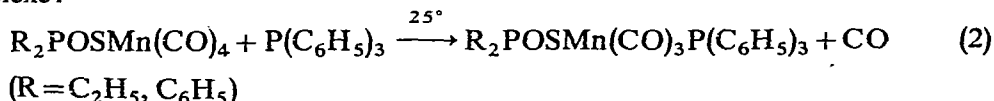


Bei den schwerer löslichen, nicht flüchtigen Rückständen konnten IR-spektroskopisch in grösseren Mengen Verbindungen mit $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppierungen nachgewiesen werden. Es war jedoch bisher nicht möglich, diese elementaranalytisch und IR-spektroskopisch einwandfrei zu analysieren. Möglicherweise handelt es sich um die entsprechenden Dimeren $[\text{R}_2\text{POSMn}(\text{CO})_3]_2$, worüber später an anderer Stelle berichtet wird. Während bei der Umsetzung von $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ mit Dithiophosphinaten fast ausschliesslich monomere Komplexe des Typs $\text{R}_2\text{PSSMn}(\text{CO})_4$ entstehen, fallen bei der Reaktion mit Monothiophosphinaten neben monomeren also auch andere, wahrscheinlich dimere Komplexe an. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Beobachtung von Lambert und Mitarbeitern¹¹, die bei der Einwirkung von $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ auf $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POSK}$ Verbindungen erhielten, deren Molekulargewichte nach unseren eigenen Erfahrungen ebenfalls auf Dimere hinweisen.

Die sehr schwierige Abtrennung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ von den übrigen Reaktionsprodukten erfolgte mit Benzol, die weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus CCl_4 /Petroläther. Das flüchtigere $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ ist durch Sublimation des Reaktionsgemisches zugänglich. Die gelborangen, hydrophoben Thiophosphinato-Komplexe schmelzen bei 35° ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) bzw. 80° ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), ersterer im geschlossenen Röhrchen ohne Zersetzung, letzterer unter Zersetzung; gegenüber Luftsauerstoff sind sie unbeständig. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ zeichnet sich durch einen eigentümlichen Geruch aus. Im Vergleich zu den Dithioverbindungen sind die Monothiokomplexe in unpolaren Solvenzien schlechter löslich, was auf die grössere Polarität durch den Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff zurückzuführen ist.

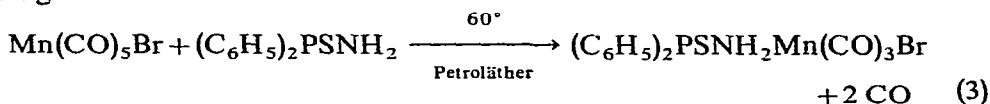
In früheren Arbeiten^{9,10,12,13} wurde mehrfach gezeigt, dass Dithiophosphinato-Komplexe mit einzähligen Liganden, welche über (schwache) π -Acceptor-eigenschaften verfügen, Substitutionsreaktionen eingehen, die streng dem *trans*-Effekt gehorchen. Bei der Einwirkung von Liganden ohne π -Acceptoreigenschaften,

wie NH_3 , entstehen NH_3 -Addukte mit einzähnigen Phosphinat-Liganden¹³. Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde nun auch das Verhalten von Monothiophosphinaten gegenüber Liganden mit π -Acceptoreigenschaften studiert. Setzt man hierzu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit $\text{R}_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ um, so entstehen in guten Ausbeuten die entsprechenden Tricarbonyl(triphenylphosphin)(diorganylthiophosphinato)mangan Komplexe:



Die gelben, in polaren organischen Solvenzien leicht löslichen Substitutionsverbindungen sind gegen Luftsauerstoff instabil und zersetzen sich oberhalb 90° . Gl. (2) weist einen weiteren entscheidenden Unterschied von Monothio- gegenüber Dithiophosphinato-Komplexen auf. Bekanntlich lassen sich Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{-PSSMn}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) infolge ihrer relativ geringen Stabilität mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, nicht substituieren^{11,14}, da sie unter Zersetzung Schwefel an den Phosphinliganden (Bildung von $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) übertragen. Eine derartige S-Übertragung wurde bei Tetracarbonyl(diorganylthiophosphinato)-Komplexen des Mangans dagegen nicht beobachtet.

Ein völlig anderes Verhalten gegenüber $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ zeigt der Thioamid-Ligand $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSNH}_2$. Setzt man beide Verbindungen in Petroläther bei 60° um, so beobachtet man keine HBr -Abspaltung, sondern nur Eliminierung von 2 Mol CO /Mangan:



Das luftstabile, gelbe Tricarbonyl(diphenylthiophosphinsäureamid)(brom)mangan liegt in CHCl_3 monomer vor und zersetzt sich oberhalb 120° . In unpolaren Solvenzien ist es schwer löslich. Gl. (3) ist einer von Hieber und Gschneidmeier beschriebenen Umsetzung von CH_3CSNH_2 mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ an die Seite zu stellen, bei der ebenfalls kein HBr abgespalten wird⁷.

Nachdem in den IR-Spektren der Verbindungen $\text{R}_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) im Bereich endständiger CO -Gruppen vier scharfe Absorptionsbanden auftreten, befinden sich die CO -Gruppen in *cis*-Position (Punktgruppe C_s). Die Schwingungen transformieren sich nach den irreduziblen Darstellungen $A_1 \rightarrow A'$; $B_1 \rightarrow A_2''$, $A_1 \rightarrow A'$ und $B_2 \rightarrow A'$ (Übergang von C_{2v} nach C_s). Die Spektren sind damit im Gebiet der C-O-Valenzschwingungen denjenigen der entsprechenden Dithiophosphinato-Komplexe weitgehend analog⁹. Im Falle der Phenylverbindung absorbieren die P=O- und P=S-Streckschwingungen bei den gleichen Frequenzen wie im wasserfreien $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSNa}$. Die Ursache liegt vermutlich darin, dass die Natriumsalze selbst schon als Komplexe vorliegen, so dass sich die P=O- und P=S-Bindungsordnung bei der Verknüpfung des Liganden an das Übergangsmetall wenig ändert.

Die monosubstituierten Triphenylphosphin-Derivate $\text{R}_2\text{POSMn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) weisen zwischen 2030 und 1900 cm^{-1} drei sehr starke Banden auf, die für *cis*-ständige CO -Gruppen charakteristisch sind. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ist erwartungsgemäss in *trans*-Stellung zu einer axialen CO -Gruppe eingebaut worden, was sich auch schon früher an Dithiophosphinato-Komplexen bestätigen liess⁹.

Dort ergab nämlich eine Berechnung der CO-Kraftkonstanten, dass in Übereinstimmung mit dem *trans*-Effekt eine solche Substitution stattfinden muss. Die IR-Spektren sind auch im Einklang mit einer zweizähligen Verknüpfung der Thiophosphinat-Liganden.

In Tabelle 1 sind ausserdem die C–O-Valenzschwingungen für $(C_6H_5)_2PSNH_2Mn(CO)_3Br$ angegeben. In Übereinstimmung mit den Erwartungen liegt eine *cis*- $Mn(CO)_3$ -Gruppierung vor. Nachdem der Thioamid-Ligand zweizählig fungiert, erscheint es überraschend, dass die N–H-Valenzschwingungen gegenüber dem freien Liganden kurzweilig verschoben sind ($\nu_{as}(NH_2) = 3420$ s, $\nu_s(NH_2) = 3334$ s in cm^{-1} , fest/KBr). Die P=S-Streckschwingung ordnen wir bei $622\ cm^{-1}$ zu.

TABELLE 1

$\nu(P=O)$ -, $\nu(P=S)$ - UND $\nu(C-O)$ -VALENZSCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) VON THIOPHOSPHINATOKOMPLEXEN ($R = C_6H_5$)

Verbindung	Struktur	$\nu(F=O)$	$\nu(P=S)$	$\nu(C-O)$	Phase
$(C_2H_5)_2POSMn(CO)_4$	C_4	1037 m		2095 m (A')	Lsg./ CCl_4
				2014 sst (A'')	
				2000 st-sst (A')	fest/KBr
				1960 sst (A')	
				2100 m (A')	
				2024 sst (A'')	
				2000 sch (A')	
$R_2POSMn(CO)_4$	C_3	1125 m	609 st	1941 sst (A')	Lsg./ CCl_4
				2090 m (A')	
				2015 sst (A'')	fest/KBr
				2005 st (A')	
				1967 st (A')	
				2095 m (A')	
				2013 sst (A'')	
$(C_2H_5)_2POSMn(CO)_3PR_3$	C_1	1039 m		1998 st (A')	fest/KBr
				1957 st (A')	
				2024 sst	
				1945 sst	
$R_2POSMn(CO)_3PR_3$	C_1	1128 m		1915 sst	fest/KBr
				2018 sst	
				1943 st	
				1915 st	
$R_2PSNH_2Mn(CO)_3Br$			601 m	2032 sst	Nujol
				1960 st-sst	
				1935 st-sst	Lsg./ CH_2Cl_2
				622 m	

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen müssen unter Luftausschluss in N_2 -Atmosphäre, in N_2 -gesättigten und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Das wasserfreie Natriumsalz der Diphenylthiophosphinsäure erhält man durch Trocknen der Verbindung bei 60° i. Hochvak. (Fp. 251°).

Tetracarbonyl(diäthylthiophosphinato)mangan

620 mg (2.25 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ werden mit 483 mg (2.25 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-POSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 40 ml THF versetzt. Man lässt über Nacht rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels sublimiert man i. Hochvak. bei 35–50°. Ausbeute ca. 20%. (Gef.: C, 31.34; H, 3.53; S, 10.29; Mn, 19.75. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{MnO}_5\text{PS}$ ber.: C, 31.59; H, 3.31; S, 10.54; Mn, 18.06%.)

Tetracarbonyl(diphenylthiophosphinato)mangan

Eine Mischung aus 585 mg (2.12 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, 545 mg (2.12 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSNa}$ und 40 ml THF als Lösungsmittel wird bei 25° ca. 24 Stdn. gerührt. Das ausgefallene NaBr wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Den Rückstand versetzt man mit 25 ml Benzol, rührt und filtriert vom Unlöslichen ab. Das Filtrat enthält grösstenteils $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$, das aber noch mit einer in Benzol schlecht löslichen Verbindung verunreinigt ist. Um diese vollständig abzutrennen, wird das Lösungsmittel vorsichtig abgezogen und der Rückstand mit so wenig Benzol versetzt, dass nicht alles in Lösung geht. Man filtriert ab und entfernt das Solvens i. Vak. Dieser Arbeitsgang zur Reinigung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ muss gegebenenfalls mehrmals wiederholt werden. Abschliessend wird aus CCl_4 -Petroläther umkristallisiert, Ausbeute 35%. (Gef.: C, 47.40; H, 2.96; S, 9.60; Mn, 13.31. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{MnO}_5\text{PS}$ ber.: C, 48.01; H, 2.51; S, 8.01; Mn, 13.72%.)

Tricarbonyl(triphenylphosphin)(diäthylthiophosphinato)mangan

Eine Lösung von 140 mg (0.46 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ in 50 ml Petroläther wird mit 120 mg (0.46 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ versetzt und bei 25° gerührt. Nach Beendigung der bald einsetzenden Gasentwicklung (ca. 3 Stdn.) filtriert man das sich gelb abscheidende $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{POSMn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ab und wäscht mit Petroläther aus. Ausbeute 76%. (Gef.: C, 54.60; H, 4.78; S, 5.73. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{MnO}_4\text{P}_2\text{S}$ ber.: C, 55.76; H, 4.68; S, 5.95%.)

Tricarbonyl(triphenylphosphin)(diphenylthiophosphinato)mangan

210 mg (0.525 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSMn}(\text{CO})_4$ werden in 20 ml Benzol gelöst, mit 138 mg (0.525 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ versetzt und über Nacht bei 25° gerührt. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt ist, wäscht man den Rückstand auf einer G3-Fritte mit Petroläther aus und trocknet i. Vak. Ausbeute 80%. (Gef.: C, 63.04; H, 4.31; Mn, 8.65; S, 6.45. $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{MnO}_4\text{P}_2\text{S}$ ber.: C, 62.46; H, 3.97; Mn, 8.65; S, 5.05%.)

Tricarbonyl(diphenylthiophosphinsäureamid)(brom)mangan

Eine Mischung aus 622 mg (2.26 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und 527 mg (2.26 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSNH}_2$ wird in 40 ml Petroläther bei 60° 4 Stdn. lang gerührt. Nach dem Abkühlen filtriert man das gelbe in Petroläther schwerlösliche Reaktionsprodukt ab und kristallisiert aus CH_2Cl_2 um. Ausbeute 90%. (Gef.: C, 39.57; H, 2.43; Br, 17.41; N, 3.01; S, 6.83; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 , 459. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrMnNO}_3\text{PS}$ ber.: C, 39.84; H, 2.67; Br, 17.67; N, 3.09; S, 7.07%; Mol.-Gew., 452.15.)

IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen

mit einem NaCl-Vorzerlegungsprisma und einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, aufgenommen.

DANK

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

LITERATUR

- 1 E. Lindner, R. Grimmer und H. Weber, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 639; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 639.
- 2 E. Lindner und R. Grimmer, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 493.
- 3 I. A. Cohen und F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 4 (1964) 1641.
- 4 W. Hieber und M. Gscheidmeier, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2312.
- 5 E. Lindner und H. Weber, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 453.
- 6 E. Lindner und R. Grimmer, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 249.
- 7 T. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1693.
- 8 T. Kruck, M. Höfler und M. Noack, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1153.
- 9 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 283.
- 10 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 195.
- 11 R. L. Lambert und T. A. Manuel, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1287.
- 12 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C 57.
- 13 E. Lindner und H. Berke, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
- 14 K.-M. Matejcek, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1971.