

Journal of Organometallic Chemistry, 104 (1976) 331–346
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DAS VERHALTEN VON MONO- UND DIORGANYLPHOSPHANSULFIDEN GEGENÜBER METALLCARBONYLSYSTEMEN

V*. ÜBER DIE ISOMERISIERUNG VON DIMETHYLPHOSPHANSULFID AN MANGANCARBONYLSYSTEMEN

EKKEHARD LINDNER* und HANS DREHER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf den Morgenstelle, D74 Tübingen 1
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. Juli 1975)

Summary

In principle for secondary phosphane sulfides ($R_2HP=S$) and thiophosphinic acids (R_2PSH) a tautomeric equilibrium can be formulated. This, however, as a rule lies completely on the side of the phosphane sulfide. Therefore, these systems coordinate first of all via the sulfur atom to transition metal centres according to equations 1 and 4. For $R = C_6H_5$ the isomerization of the phosphane sulfides (R_2HPS) to the corresponding thiophosphinic acids (R_2PSH) on carbonyl(halogen)manganese systems occur already at temperatures below $40^\circ C$, for $R = CH_3$, however, only above $45-70^\circ C$ (cp. equations 2-4). The acidic character of the SH-protons in the P-isomeric complexes can be proved by reaction with CH_2N_2 . The structures of the linkage isomeric S- and P-bonded complexes $(OC)_4XMnSPHR_2$ and $(OC)_4XMnPR_2SH$ ($R = CH_3$; $X = Cl, Br$; $R = C_6H_5$; $X = Br$), prepared for the first time, are discussed on the basis of their 1H , ^{31}P NMR, mass, IR and Raman spectra. The isomerization is examined by infrared investigations.

Zusammenfassung

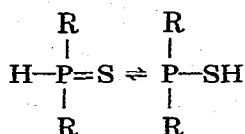
Für sekundäre Phosphansulfide (R_2HPS) und thiophosphinige Säuren (R_2PSH) lässt sich grundsätzlich ein tautomeres Gleichgewicht formulieren. Dieses liegt jedoch in der Regel ganz auf der Seite des Phosphansulfids. Deshalb koordinieren diese Systeme gemäss Gl. 1 und 4 zunächst über das Schwefelatom an Übergangsmetallzentren. Für $R = C_6H_5$ erfolgt die Isomerisierung der Phosphansulfide (R_2HPS) zu den entsprechenden thiophosphinigen Säuren (R_2PSH) an Carbonyl(halogen)mangan-Systemen schon bei Temperaturen unterhalb $40^\circ C$,

* Für IV. Mitteilung siehe Ref. 7.

für $R = \text{CH}_3$ dagegen erst oberhalb $45\text{-}70^\circ\text{C}$ (vgl. Gl. 2-4). Der saure Charakter der SH-Protonen in den P-isomeren Komplexen lässt sich durch Reaktion mit CH_2N_2 nachweisen. Die Strukturen der erstmals dargestellten bindungsisomeren S- und P-verknüpften Komplexe $(\text{OC})_4\text{XMnSPHR}_2$ und $(\text{OC})_4\text{XMnPR}_2\text{SH}$ ($R = \text{CH}_3$; $X = \text{Cl, Br}$; $R = \text{C}_6\text{H}_5$; $X = \text{Br}$) werden mit Hilfe der ^1H -, ^{31}P -NMR-, Massen-, IR- und Raman-Spektren diskutiert. Die Isomerisierung wird auf IR-spektroskopischem Wege verfolgt.

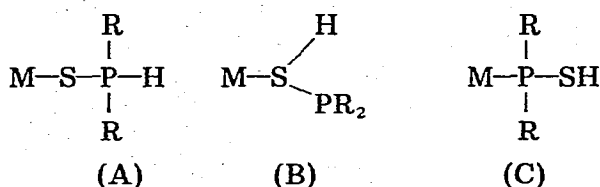
Einleitung

Zwischen sekundären Phosphansulfiden und thiophosphinigen Säuren des Typs R_2HPS und R_2PSH lässt sich grundsätzlich ein tautomeres Gleichgewicht formulieren [1]:



Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, dass mit Ausnahme der Tri-fluormethyl-derivate alle sekundären Phosphate in der sogenannten "Thiono"- (R_2HPS) und nicht in der "Thiol"-Struktur (R_2PSH) vorliegen [2]. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen [3], binden sich sekundäre Phosphansulfide unter milden Reaktionsbedingungen zunächst immer über den Schwefel an Koordinationszentren. Eine Umwandlung in die tautomere Form der thiophosphinigen Säure sollte durch Stabilisierung dieser Spezies mit elektronegativen metallorganischen Resten möglich sein.

Grundsätzlich sind drei verschiedene Verknüpfungsformen eines beliebigen Übergangsmetalls an sekundäre Phosphansulfid-Liganden denkbar:

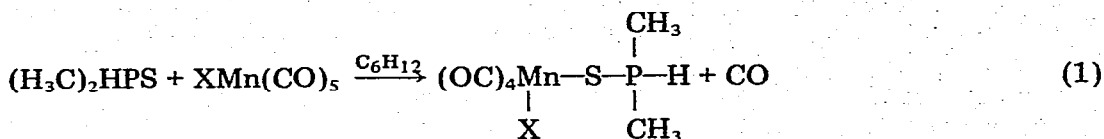


Bei A wird das Diorganylphosphansulfid ohne Veränderung an das gegebene Koordinationszentrum gebunden. Im Falle von B findet eine Protonenwanderung vom Phosphor zum Schwefel und bei C schliesslich zusätzlich eine Veränderung der Verknüpfungsart statt. Mit Hilfe des Mangancarbonylsystems $\text{XMn}(\text{CO})_5$ ($X = \text{Halogen}$) [4,5], welches bereits unter relativ milden Reaktionsbedingungen CO-Substitutionsreaktionen eingeht [6], wird nun geprüft, inwieweit und unter welchen Bedingungen auch in Abhängigkeit vom Halogen eine Isomerisierung von A nach B, bzw. von A nach C stattfindet.

Resultate und Diskussion

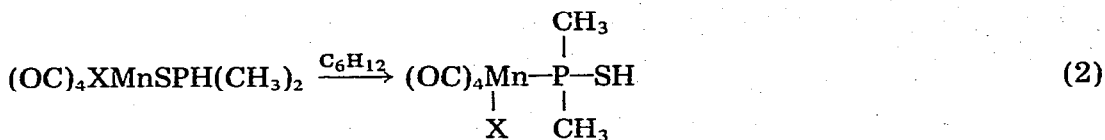
Lässt man beispielsweise Dimethylphosphansulfid auf verschiedene Penta-carbonyl(halogeno)mangan-Komplexe, $\text{XMn}(\text{CO})_5$, in Cyclohexan als Lösungs-

mittel einwirken, so tritt im Falle von $X = \text{Cl}$ und Br bereits bei 40 bzw. 50°C CO-Substitution ein unter Bildung der schwerlöslichen, S-isomeren Tetracarbonyl-(chloro- bzw. bromo)(dimethylphosphansulfid)mangan-Komplexe [7] (Typ A):



($X = \text{Cl}, \text{Br}$)

Die Reinigung der gelbbraunen, monomeren Verbindungen erfolgt durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petroläther. Sie sind nicht sublimierbar und schmelzen unter Zersetzung bei 83 ($X = \text{Cl}$) bzw. 91°C ($X = \text{Br}$). In unpolaren Solventien wie Petroläther oder Cyclohexan sind sie nur wenig löslich, besser dagegen in polaren Medien wie teilweise halogenierten Kohlenwasserstoffen oder THF. Die beiden S-gebundenen Komplexe erweisen sich thermisch als wenig stabil. Suspensiert man sie nämlich in Cyclohexan und erwärmt auf 45 bzw. 55°C, so gehen sie nach kurzer Zeit in Lösung, wobei eine quantitative, irreversible Isomerisierung in die P-verknüpften Tetracarbonyl(chloro- bzw. bromo)-(dimethylmercaptophosphan)mangan-Komplexe eintritt. Zunächst werden also gemäss Gl. 1 die kinetisch stabilen S-Komplexe gebildet, welche sich dann bei weiterem Erwärmen in die thermodynamisch stabilen P-Isomeren umlagern, in denen der Ligand jetzt als thiophosphinige Säure gebunden ist [8] (Typ C):



($X = \text{Cl}, \text{Br}$)

Die gleichen P-verknüpften Komplexe entstehen auch direkt bei der Umsetzung von $\text{XMn}(\text{CO})_5$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) mit $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$, wenn man die Reaktionstemperatur von Anfang an auf 45 bzw. 55°C einstellt.

Bei der Einwirkung von $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ auf $\text{JMn}(\text{CO})_5$ liegen die Temperaturen für die CO-Abspaltung und die Isomerisierung von $(\text{OC})_4\text{JMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ zu $(\text{OC})_4\text{JMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ so nahe beieinander (70°C), dass unmittelbar das P-Isomere gebildet wird:



Gl. 3 läuft nicht vollständig ab, vielmehr stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches etwa zu 80% auf der Seite des Substitutionsproduktes liegt [9]. Ausgangs- und Endprodukte lassen sich aber leicht durch fraktionierte Sublimation voneinander trennen.

Die Tetracarbonyl(halogeno)(dimethylmercaptophosphan)mangan-Verbindungen werden durch Umkristallisieren aus Petroläther oder durch Sublimation gereinigt. Weitere Eigenschaften sind mit denjenigen der S-Isomeren in Tabelle 1 vergleichend einander gegenübergestellt.

Die Thiophosphinigsäure-Komplexe zersetzen sich an der Luft ziemlich

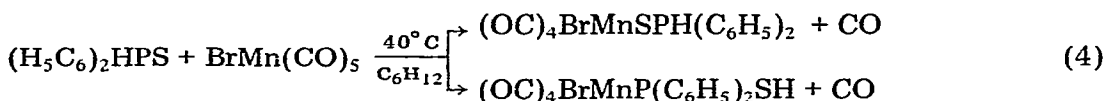
TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DER ISOMEREN KOMPLEXE $(OC)_4XMnSPHR_2$ UND $(OC)_4XMnP(CH_3)_2SH$ (X = Cl, Br, J; R = CH_3)

Verbindung	Reaktionstemp. (°C)	Farbe	Schmp. (°C)	Sublimierbar
$(OC)_4ClMnSPH(CH_3)_2$	40	gelbbraun	83	nein
$(OC)_4BrMnSPH(CH_3)_2$	50	gelbbraun	91	nein
$(OC)_4ClMnP(CH_3)_2SH$	45	gelb	71	schlecht
$(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$	55	orange	79	gut
$(OC)_4JMnP(CH_3)_2SH$	70	rot	81	gut

rasch und lösen sich sowohl in unpolaren als auch polaren Solventien.

Im Zuge dieser Untersuchungen schien es von Interesse, neben aliphatischen auch aromatische Diorganylphosphansulfide bezüglich einer Isomerisierung zu den entsprechenden thiophosphinigen Säuren zu prüfen. Bei der Einwirkung von Diphenylphosphansulfid auf Pentacarbonyl(halogeno)mangan-Verbindungen wirkt sich allerdings die Tendenz einer weiteren CO-Abspaltung unter Bildung von Disubstitutionsprodukten des Typs $XMn(CO)_3L_2$ störend aus. Aufgrund der besseren π -Acceptoreigenschaften von $(C_6H_5)_2HPS$ im Vergleich zu den entsprechenden Dialkylphosphansulfiden, sind die CO-Gruppen hier schwächer an das zentrale Manganatom gebunden. Dementsprechend muss die Reaktion von $(C_6H_5)_2HPS$ mit beispielsweise $BrMn(CO)_5$ unter besonders milden Bedingungen, nämlich bereits bei 40°C durchgeführt werden. Trotzdem erhält man auch hier infolge der verhältnismässig geringen Donoreigenschaften des Schwefels nur ein Isomergemisch; $(OC)_4BrMnSPH(C_6H_5)_2$ wandelt sich sehr schnell in den P-verknüpften Komplex $(OC)_4BrMnP(C_6H_5)_2SH$ um, in dem der Phosphor über bessere π -Acceptoreigenschaften verfügt:



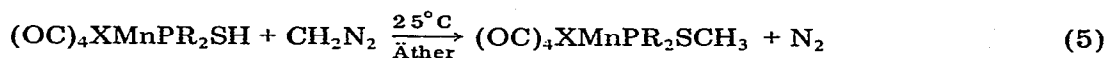
Die beiden Isomeren lassen sich infolge ihrer recht ähnlichen Eigenschaften schlecht voneinander trennen. Wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht, entstehen aber selbst schon bei 40°C geringe Mengen des Disubstitutionsproduktes $(OC)_3BrMnP[(C_6H_5)_2SH]_2$.

Die Isomerisierung von aliphatischen und aromatischen Phosphansulfiden zu ihren entsprechenden thiophosphinigen Säuren erfolgt an Carbonyl(halogeno)mangan-Systemen also schon unter relativ milden Bedingungen. Offensichtlich ist die Form der thiophosphinigen Säure aber nur komplexgebunden stabil, da sie im freien Zustand sofort wieder in das Phosphansulfid übergeht. Nach bisherigen Untersuchungen liegt der Isomerisierung ein intramolekularer Mechanismus zugrunde.

Der saure Charakter des Protons des Mercapto-Restes in den P-Isomeren ist wesentlich stärker ausgeprägt als in der P-H-Gruppe der S-Isomeren. Aus dem gleichen Grunde liegen im allgemeinen sekundäre Phosphansulfide in nichtkomplexierter Form als solche und nicht als thiophosphinige Säuren vor. In den P-

Isomeren wird die Basizität des Phosphors dagegen durch seine koordinative Bindung an das Mangan vermindert und dadurch die Wanderung des Protons bei der Umwandlung der S- in die P-Isomeren vom Phosphor zum Schwefel erleichtert.

Dementsprechend reagieren auch nur die P-isomeren Komplexe $(OC)_4\text{-XMnPR}_2\text{SH}$ ($R = \text{CH}_3, X = \text{Cl, Br}; R = \text{C}_6\text{H}_5, X = \text{Br}$) mit Diazomethan in ätherischer Lösung:



Die gelben bis rotbraunen Tetracarbonyl(halogeno)(diorganyl-S-methylmercaptophosphan)mangan-Komplexe lösen sich in allen organischen Solventien. Ihre Reinigung erfolgt durch Sublimation bzw. durch Umkristallisieren aus Petroläther.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf den S-isomeren Komplex $(OC)_4\text{-BrMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ erhält man dagegen nur in einer Ausbeute von etwa 10% das schon beschriebene Bromo(tetracarbonyl)(dimethyl-S-methylmercaptophosphan)mangan. Das S-Isomere wird also während der Reaktion teilweise isomerisiert und dann durch CH_2N_2 methyliert.

Diskussion der ^1H -, ^{31}P -NMR- und Massen-Spektren

Das ^1H -NMR-Spektrum der S-isomeren Verbindung $(OC)_4\text{BrMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ zeigt grosse Ähnlichkeit mit demjenigen des freien Liganden $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$. Es erscheinen zwei Signalgruppen mit dem Integrationsverhältnis von 6/1, welche den Protonen der Methylgruppen und dem an den Phosphor gebundenen Wasserstoffatom entsprechen. Das Signal der Methylprotonen ist durch Wechselwirkung mit dem Phosphoratom in ein Dublett und dieses wiederum durch Kopplung mit dem P-H-Atom zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Das einzelne Wasserstoffatom wird zunächst durch den benachbarten Phosphor einfach aufgespalten; durch weitere Wechselwirkung mit den sechs Wasserstoffatomen der Methylgruppen erhält man schliesslich ein Dublett von Septetts.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $(OC)_4\text{ClMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ unterscheidet sich vom Spektrum der entsprechenden Brom-Verbindung $(OC)_4\text{BrMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ in der Weise, dass die Methylprotonen lediglich in ein einfaches, aber verbreitertes Dublett aufspalten. Die fehlende HCPH-Kopplung lässt sich möglicherweise auf eine Lockerung der P-H-Verknüpfung infolge einer schwachen intramolekularen Wechselwirkung zwischen dem einzelnen H-Atom und dem zum Liganden cis-ständigen Chloratom zurückführen. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

In den ^1H -breitbandentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren (vgl. Tabelle 3) tritt, wie erwartet, nur ein Signal auf, während bei nicht entkoppeltem Spektrum durch das einzelne Wasserstoffatom jeweils ein Dublett erscheint, welches durch die Methylprotonen in zwei Septette zerlegt wird.

Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Spektren weisen den erwarteten Gang auf. Die elektronegativen $\text{XMn}(\text{CO})_4$ -Reste bewirken gegenüber dem freien $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ eine Verschiebung der Signale nach tieferem Feld. Die elektronegativere $\text{ClMn}(\text{CO})_4$ -Gruppe sollte allerdings eine stärkere Verschiebung bewirken als der $\text{BrMn}(\text{CO})_4$ -Rest. Die Umkehrung der erwarteten Reihenfolge

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN VON (CH₃)₂HPS UND DER S-ISOMEREN KOMPLEXE (OC)₄XMnSPH(CH₃)₂ (X = Cl, Br), (LÖSUNG IN CDCl₃, INTERNER STANDARD TMS)

Verbindung	Kopplungskonstanten J (Hz)			Chemische Verschiebungen δ (ppm)	
	J(PCH)	J(PH)	J(HCPH)	-CH ₃	-PH
(H ₃ C) ₂ HPS	14	448	4.5	-1.9	-7.4
(OC) ₄ ClMnSPH(CH ₃) ₂	13	502		-2.0	-7.0
(OC) ₄ BrMnSPH(CH ₃) ₂	14	493	4.5	-1.9	-7.0

spricht wiederum für die Ausbildung einer schwachen "Wasserstoffbrückenbindung" im Chloro-Komplex; denn durch die Lockerung der P-H-Bindung wird die Elektronendichte am Phosphor, und somit auch dessen Abschirmung grösser; sein Signal erscheint also bei etwas höherem Feld. Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren sprechen damit eindeutig für Strukturvorschlag A.

In den ¹H-NMR-Spektren der P-isomeren Komplexe (OC)₄XMnPR₂SH beobachtet man für R = CH₃ ein durch ³¹P-Kopplung verdoppeltes Signal der Methylprotonen und ebenso ein Dublett für das einzelne Proton. Die Integration dieser beiden Signalgruppen liefert das geforderte Verhältnis von 6/1. Die Kopplungskonstante zwischen dem P-Atom und den Protonen der Methylgruppen zeigt den erwarteten Wert (vgl. Tabelle 4).

Für R = C₆H₅ tritt anstelle des Dubletts der Methylreste mit positiver Verschiebung ein Multiplett auf. Das Integrationsverhältnis der Phenylgruppen zum einzelnen Wasserstoffatom beträgt 10/1.

Der Wert der Kopplungskonstanten des einzelnen Protons lässt auf eine P-SH-Verknüpfung schliessen; für eine solche Anordnung liegt dieser gewöhnlich im Bereich von 5-20 Hz [10,11]. Für eine direkte Knüpfung des Phosphors an das Manganatom sprechen vor allem die ³¹P-NMR-Spektren. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Erwartungsgemäss erscheint jeweils nur ein Signal, welches aber im Vergleich zu den entsprechenden S-isomeren Komplexen (OC)₄XMnSPH(CH₃)₂ (X = Cl, Br) bei viel tieferem Feld auftritt. Während sich die chemische Verschiebung von (CH₃)₂HPS bei einer Verknüpfung über den Schwefel an das Mangan nur um -7 bis -11 ppm verändert, ist hier eine Differenz von -42 bis -52 ppm zu beobachten. Ähnliche Ergebnisse erhielten Ehrl und Vahrenkamp [12] bei der Untersuchung von Pentacarbonyl(methylmercaptodiphenylphosphan)chrom(0). In der Reihe X = Cl, Br, J nimmt das Feld erwartungsgemäss mit abnehmender Elektronegativität des XMn(CO)₄-Restes zu.

Die ¹H-NMR-Spektren von (OC)₄XMnP(CH₃)₂SCH₃ zeigen ebenso wie die nicht methylierten Ausgangsverbindungen zwei Dubletts mit dem indessen jetzt zu erwartenden Integrationsverhältnis von 2/1. Das Dublett der Protonen der über den Schwefel gebundenen Methylgruppe ist gegenüber demjenigen der SH-Gruppe nach höherem Feld verschoben. Die Kopplungskonstanten der zum Phosphor β-ständigen Wasserstoffatome besitzen erwartungsgemäss einen grösseren Wert als die der α-ständigen [13]. Die Kopplungskonstanten

TABELLE 3

^{31}P -NMR-SPEKTREN VON $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HPS}$ UND DEN S-ISOMEREN KOMPLEXEN $(\text{OC})_4\text{XMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), (LÖSUNG CDCl_3 , EXT. 85% H_3PO_4 ALS STANDARD)

Verbindung	Kopplungskonstanten J (Hz)		Chem. Verschiebungen δ (ppm)
	$J(\text{PH})$	$J(\text{PCH})$	
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HPS}$	446		-5.2
$(\text{OC})_4\text{ClMnSPH}(\text{CH}_3)_2$	503	14	-12.2
$(\text{OC})_4\text{BrMnSPH}(\text{CH}_3)_2$	495	14	-16.0

TABELLE 4

KOPPLUNGSKONSTANTEN UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER P-ISOMEREN KOMPLEXE $(\text{OC})_4\text{XMnPR}_2\text{SH}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Br}$), (IN CDCl_3 , INTERNER STANDARD TMS)

Verbindung	Kopplungskonstanten J (Hz)		Chemische Verschiebungen δ (ppm)		
	$J(\text{PCH})$	$J(\text{PSH})$	-CH ₃	-C ₆ H ₅	-SH
$(\text{OC})_4\text{ClMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	8	4.5	-2.0		-3.7
$(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	8	4.5	-2.0		-3.7
$(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$		4.0		-7.1	-5.0
$(\text{OC})_4\text{JMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	7.5	4.5	-2.1		-3.3

TABELLE 5

^{31}P -NMR-SPEKTREN VON $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HPS}$ UND DEN P-ISOMEREN KOMPLEXEN $(\text{OC})_4\text{XMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), (LÖSUNG CHCl_3 , EXT. 85% H_3PO_4 ALS STANDARD)

Verbindung	Chemische Verschiebung δ (ppm)	Verschiebung gegenüber $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ $\Delta\delta$ (ppm)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HPS}$	-5.2	
$(\text{OC})_4\text{ClMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	-57.2	-52.0
$(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	-53.7	-48.5
$(\text{OC})_4\text{JMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	-47.7	-42.5

TABELLE 6

KOPPLUNGSKONSTANTEN UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON $(\text{OC})_4\text{XMnP}(\text{R})_2\text{SCH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$), (INTERNER STANDARD TMS; LÖSUNG CDCl_3)

Verbindungen	Kopplungskonstanten J (Hz)		Chem. Verschiebungen δ (ppm)	
	$J(\text{PCH})$	$J(\text{PSCH})$	-R	-SCH ₃
$(\text{OC})_4\text{ClMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	8	9	-1.9	-2.3
$(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	8	9.5	-2.0	-2.3
$(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3$		9	-7.6	-1.8

und chemischen Verschiebungen der S-methylierten P-Isomeren sind in Tabelle 6 vergleichend einander gegenübergestellt.

Der monomere Bau der S- und P-isomeren Komplexe wird durch osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen und auch massenspektroskopisch bewiesen. In den Massenspektren konnte nur bei den flüchtigeren Brom- [8] und Jod-haltigen Verbindungen ein Molekülpeak beobachtet werden. Von diesem ausgehend wird dann teilweise zuerst Halogenwasserstoff oder CO abgespalten, so dass insgesamt zwei Fragmentierungswege vorliegen.

Im Gegensatz dazu weisen die Massenspektren der weniger flüchtigen bindungsisomeren Chloro-Komplexe $(OC)_4ClMnSPH(CH_3)_2$ und $(OC)_4ClMnP(CH_3)_2SH$ weder chlorhaltige Fragmente noch den Molekülpeak auf; offensichtlich wird hier zuerst ausschliesslich HCl abgespalten, wodurch diese Spektren besonders übersichtlich werden. Nach der HCl-Eliminierung wird wie erwartet schrittweise CO abgespalten.

Bei der S-isomeren Verbindung $(OC)_4ClMnSPH(CH_3)_2$ tritt nach der ersten CO-Entbindung eine Verzweigung auf. Es wird neben CO auch der relativ schwach gebundene Ligand abgespalten. Beim P-isomeren Komplex erfolgt die Abspaltung des Liganden dagegen erst bei vollständiger CO-Eliminierung.

Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Einige wichtige Grundschnitungen in den IR- und Raman-Spektren von Dimethylphosphansulfid und der bindungsisomeren Mangan-Komplexe $(OC)_4XMnSPH(CH_3)_2$ und $(OC)_4XMnP(CH_3)_2SH$ ($X = Cl, Br$), sowie von $(OC)_4JMnP(CH_3)_2SH$ sind in Tabelle 7 und 8 vergleichend einander gegenübergestellt.

Die asymmetrischen und symmetrischen CH_3 -Valenzschwingungen von $(CH_3)_2HPS$ treten im Bereich von $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ auf, wobei die Intensitätsunterschiede der IR- und Raman-Banden für $\nu_{as}(CH_3)$ und $\nu_s(CH_3)$ charakteristisch sind. Die Lage der P-H-Valenzschwingung ist stark lösungsmittelabhängig; nimmt man das IR-Spektrum von $(CH_3)_2HPS$ in CCl_4 -Lösung auf, so erscheint eine starke Bande bei 2348 cm^{-1} , als Film vermessen dagegen eine solche bei 2370 cm^{-1} . Im Raman-Spektrum (Phase: flüssig) beobachtet man für $\nu(P-H)$ eine Bande mittlerer Intensität bei 2358 cm^{-1} .

$\delta_{as}(CH_3)$ und $\delta_s(CH_3)$ lassen sich zwischen 1420 und 1300 cm^{-1} festlegen, welche als Dubletts erscheinen. Für $\rho(CH_3)$ findet man im IR-Spektrum insgesamt drei Absorptionen, von denen allerdings die langwelligste bei 855 cm^{-1} nicht mit Sicherheit $\rho(CH_3)$ zugeordnet werden kann.

Aufgrund eines Vergleichs des IR- und Raman-Spektrums ist es nunmehr auch möglich, die asymmetrische und symmetrische PC_2 -Valenzschwingung [14] zu unterscheiden. Beide Banden sind nur um ca. 15 cm^{-1} voneinander getrennt. $\nu(P=S)$ erscheint im IR- mit hoher, im Raman-Spektrum sogar mit höchster Intensität bei 595 bzw. 590 cm^{-1} .

Für die Zuordnung der Schwingungen des Liganden in den Mangan-Komplexen wurde das IR- und Raman-Spektrum von $(CH_3)_2HPS$ zugrunde gelegt. Danach sind die Banden für die asymmetrischen und symmetrischen Valenz- und Deformationsschwingungen gegenüber denjenigen des freien Liganden praktisch lagekonstant. $\delta_{as}(CH_3)$ und $\delta_s(CH_3)$ treten ebenfalls als Dubletts auf.

Ziemlich stark unterscheiden sich in den IR-Spektren der bindungsisomeren S- und P-Komplexe die $\rho(CH_3)$ -Schwingungen. Während man sie in den S-Isome-

TABELLE 7

EINIGE CHARAKTERISTISCHE GRUNDSCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) IN DEN IR- UND RAMAN-SPEKTREN VON $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ UND DER BINDUNGSISOMEREN MANGAN-KOMPLEXE $(\text{OC})_4\text{BrMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ UND $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HPS}$		$(\text{OC})_4\text{BrMnSPH}(\text{CH}_3)_2$		$(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
Lsg./ CCl_4	flüssig	fest/KBr	Lsg./THF	fest/KBr	Lsg./THF	
2992m	2982s	2990ss		2984ss		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2916m	2910m	2920ss		2905ss		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2348st	2358m	2370ss		2463s-m, b		$\nu(\text{PS-H})$
2370m-st (Film)						$\nu(\text{P-H})$
		Lsg./ CCl_4		Lsg./ CCl_4		
		2098m (A')	2095st (A')	2094m (A')	2094st (A')	$\nu(\text{C-O})$
		2024sst (A'')	2027(sch) (A'')	2032st (A')	2028m-st (A')	
		2008st (A')	2000m-st (A')	2016sst (A'')	2018m-st (A'')	
		1964st (A')	1955m (A')	1962st (A')	1955m (A')	
		fest/KBr		fest/KBr		
1418st	1420s	1415s	1417s	1420s	1421ss	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1410st		1401s		1408(sch)		
1295st	1308ss	1301s	1304s	1302ss		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1286st		1291s		1284s		
		1264s				
1010sst	1008s-m	990s		957m		$\rho(\text{CH}_3)$
948st-sst		975s		922m		
855st ?		949s-m		852s ?		
Film						
755st	756m	764s	768s	736s-m	739ss	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$
740st-sst	738m	718s	726m	698m	703m	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2)$
		670(sch)	673s	670(sch)		$\delta(\text{Mn-C-O})$
		662m		657m	661s	
		637s-m	642s	637m		
				622m	629s	
		607s-m	599m		600s	
595st-sst	590sst	550s	561st			$\nu(\text{P=S})$
		Nujol		508m	501st	$\nu(\text{P-SH})$
			490st	Nujol		$\nu(\text{Mn-C})$
		472s	476m-st	455m	470m	
		420m	416m	440(sch)	448m	
		411m	411m	411s		
		387s				
		308s		334m		$\nu(\text{Mn-P})$
		223m		225m		$\nu(\text{Mn-S})$
						$\nu(\text{Mn-Br})$

ren etwa bei 990, 980 und 952 cm^{-1} beobachtet, treten diese in den P-Isomeren bei ca. 958, 925 und 850 cm^{-1} auf. Die P-isomere Jod-Verbindung $(\text{OC})_4\text{-JMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ schliesst sich erwartungsgemäss diesem Verhalten an.

Die P-H- und PS-H-Valenzschwingungen treten in den IR-Spektren der S- und P-isomeren Komplexe mit recht geringer Intensität auf. Dabei lässt sich feststellen, dass $\nu(\text{PS-H})$ gegenüber $\nu(\text{P-H})$ etwa um 100 cm^{-1} nach höheren

TABELLE 8

EINIGE CHARAKTERISTISCHE GRUNDSCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) DER BINDUNGSISOMEREN MANGAN-KOMPLEXE $(\text{OC})_4\text{ClMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ UND $(\text{OC})_4\text{ClMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ SOWIE VON $(\text{OC})_4\text{JMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$

$(\text{OC})_4\text{ClMnSPH}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{OC})_4\text{ClMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	$(\text{OC})_4\text{JMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	Zuordnung
Phase: fest/KBr	Phase: fest/KBr	Phase: fest/KBr	
2990ss	2990ss	2980ss	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2920ss	2925ss	2920ss	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	2480s-m, b	2470ss	$\nu(\text{PS-H})$
2370ss			$\nu(\text{P-H})$
Phase: Lsg./ CCl_4	Phase: Lsg./ CCl_4	Phase: Lsg./ CCl_4	
2096m (A')	2100m (A')	2088m-st (A')	$\nu(\text{C-O})$
2022sst (A'')	2034st (A')	2026st (A')	
2004st (A')	2021sst (A'')	2010sst (A'')	
1963st (A')	1960st (A')	1965st (A')	
Phase: fest/KBr	Phase: fest/KBr	Phase: fest/KBr	
1418s	1420s	1420s	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1405s	1405(sch)	1408(sch)	
1300s	1301(sch)	1301ss	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1294s	1285s	1286s	
1265ss		1265ss	
		Phase: Nujol	
991m	958m	951m	$\rho(\text{CH}_3)$
988m	926m	921m	
952m	855s ?	850s	
765s	740s	735m	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$
720s-m	702s-m	699s-m	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2)$
675m	669(sch)	670(sch)	$\delta(\text{Mn-C-O})$
665m	660m	657m	
634m	637m	635m	
607m	622m	624m	
548s			$\nu(\text{P=S})$
	508m	505s	$\nu(\text{P-SH})$
Phase: Nujol	Phase: Nujol		
475ss	470(sch)	465s	$\nu(\text{Mn-C})$
417m	453m	450(sch)	
407m	419s	422ss	
387s	410s		
	335s	334s	$\nu(\text{Mn-P})$
307s			$\nu(\text{Mn-S})$
281m	285m		$\nu(\text{Mn-Cl})$
269m			

Frequenzen verschoben ist. $\nu(\text{P-H})$ ist in den S-isomeren Komplexen im Vergleich zum freien Liganden nahezu lagekonstant.

Während man in den IR- und Raman-Spektren der S-Isomeren für $\nu(\text{P=S})$ gegenüber $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ nur eine Verschiebung von etwa 40 Wellenzahlen nach niedrigeren Frequenzen beobachtet, ist diese in den P-Isomeren mit ca. 100 cm^{-1} wesentlich stärker ausgeprägt. In letzteren weist die P-S-Bindung offensichtlich

einen viel geringeren Doppelbindungsgrad auf. Diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit den besseren π -Acceptor-Eigenschaften des über den Phosphor gebundenen Liganden im Vergleich zur S-Verknüpfung.

Interessant ist ein Vergleich der C—O-Absorptionen im 5μ -Bereich der IR- und Raman-Spektren der Isomeren $(OC)_4XMnSPH(CH_3)_2$ und $(OC)_4XMnP(CH_3)_2SH$ ($X = Cl, Br$). In beiden Fällen beobachtet man vier ziemlich starke Banden, welche C—O-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 3A' + A''$ (C_s -Pseudosymmetrie) entsprechen. In den S-Isomeren (vgl. Fig. 1) ist die Absorption, welche auf die symmetrische Streckschwingung der zueinander *cis*-ständigen CO-Gruppen (*trans*-Stellung zu den Liganden X und $SPH(CH_3)_2$) zurückzuführen ist (Rasse A'), gegenüber der Bande der asymmetrischen Streckschwingung (Rasse A'') der *trans*-axialen CO-Gruppen langwellig verschoben. In Übereinstimmung mit obigen Beobachtungen lässt dies zweifellos auf die geringeren π -Acceptoreigenschaften des über Schwefel gebundenen Phosphan-Liganden schliessen. Eine umgekehrte Reihenfolge (vgl. Fig. 2) beobachtet man bei den P-Isomeren $(OC)_4XMnP(CH_3)_2SH$. Hier ist die entsprechende Absorption bei höheren Frequenzen im Vergleich zur Schwingung der Rasse A'' zu finden. Offensichtlich erhöhen sich die π -Acceptor-Eigenschaften wesentlich, wenn der Ligand als thiophosphinige Säure, also in isomerisierter Form über den Phosphor an das Mangan gebunden ist.

Aus den beiden Fig. 1 und 2 lässt sich eindeutig entnehmen, dass die kurzwelligste CO-Bande im Raman-Spektrum die grösste und im IR-Spektrum die geringste Intensität aufweist, in Übereinstimmung mit ihrer Zuordnung als symmetrische Streckschwingung der axialen CO-Gruppen.

Theoretisch sind ausserdem acht IR-aktive Mn—C—O-Deformationsschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 4A' + 4A''$ zu erwarten. Eindeutig konnten jedoch stets nur vier Banden als solche festgelegt werden, da die entsprechenden Absorptionen zum Teil nur schlecht aufgelöst sind, oder mit zu geringer

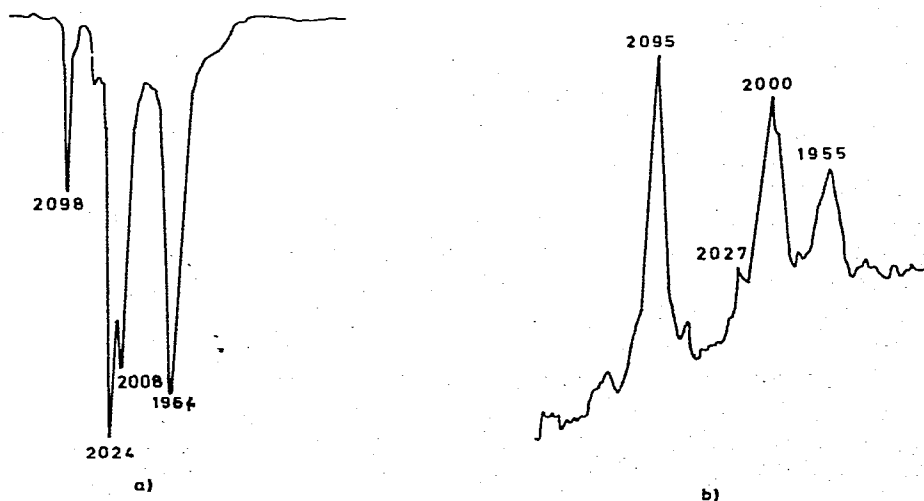


Fig. 1. CO-Valenzschwingungen von $(OC)_4BrMnSPH(CH_3)_2$ (a) IR, (b) Raman.

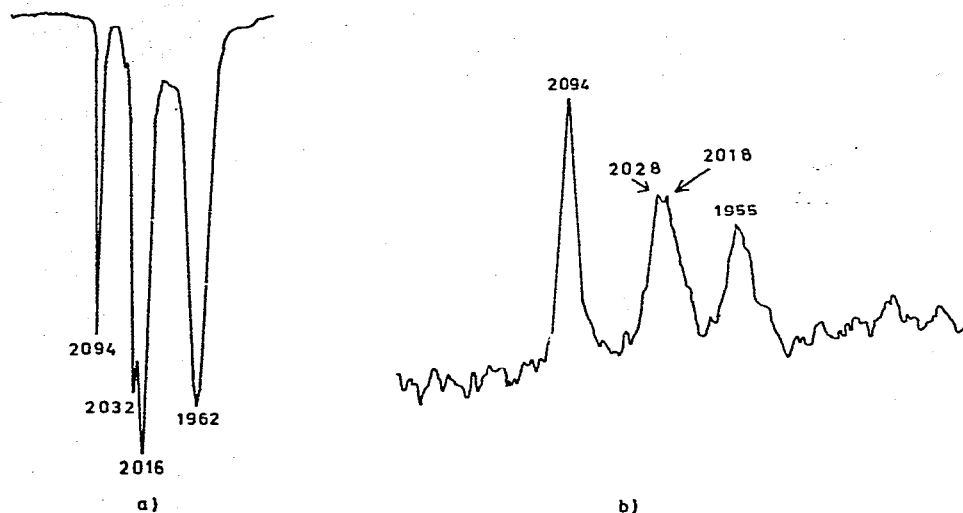


Fig. 2. CO-Valenzschwingungen von $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$ (a) IR, (b) Raman.

Intensität erscheinen. Ausserdem liessen sich vor allem die längerwelligen Mn—C—O-Deformationsschwingungen nicht mehr zuordnen, da sie entweder von Mn—C- oder Ligandenabsorptionen verdeckt sind.

Für $\nu(Mn—C)$, welche bekanntlich zwischen 400 und 500 cm^{-1} erscheinen [15], sind im IR- und Raman-Spektrum der S- und P-Isomeren theoretisch genauso viele Banden zu erwarten, wie bei $\nu(C—O)$; die entsprechenden Mn—C-Valenzschwingungen transformieren sich nach den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = 3A' + A''$. In den meisten Fällen sind tatsächlich auch vier Banden aufgefunden worden, welche sich als solche zuordnen liessen.

Von Interesse ist weiterhin eine eindeutige Zuordnung der Mn—S- und Mn—P-Valenzschwingungen der einzelnen Isomeren. Metall—Schwefel-Valenzfrequenzen liegen im allgemeinen im Bereich $480-210\text{ cm}^{-1}$ [16,17]. Im vorliegenden Fall entspricht in den IR-Spektren die Absorption bei 308 cm^{-1} (S-Isomere) eindeutig einer Mn—S-Valenzschwingung. Die langwellige Lage ist im Einklang mit einer schwachen M—S- und einer stärkeren P—S-Bindung.

Nach neueren, ausführlichen Untersuchungen von Nakamoto [18] über den Metall-Isotopie-Effekt bei Metall—Ligand-Schwingungen findet man Metall—Phosphor-Valenzschwingungen nicht wie früher irrtümlich häufig berichtet [15,17] zwischen 450 und 300 cm^{-1} . Hier handelt es sich meist um Schwingungen des Liganden selbst. Die entsprechenden Absorptionen werden dabei erst bei der Koordinierung des Liganden an ein Metall sichtbar. Tatsächlich tritt $\nu(Mn—P)$ im Bereich von $150-250\text{ cm}^{-1}$, also im fernen Infrarot auf. Eine Zuordnung von $\nu(Mn—P)$ schien daher von vornherein schwierig, da mit dem zur Verfügung stehenden Spektralphotometer nur bis herab zu 200 cm^{-1} gemessen werden konnte. Trotzdem wird $\nu(Mn—P)$ versuchsweise bei 335 cm^{-1} , also vergleichsweise kurzwellig zugeordnet, da infolge der besseren π -Acceptoreigenschaften des über Phosphor gebundenen Liganden auch eine stärkere Mn—P-Wechselwirkung vorhanden sein sollte.

In den IR-Spektren der isomeren Chloro- und Bromo-Mangan-Komplexe

TABELLE 9

$\nu(\text{C—O})$ - UND $\nu(\text{P—SCH}_3)$ -VALENZSCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) IN DEN IR-SPEKTREN VON $(\text{OC})_4\text{-XMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$ (X = Cl, Br) UND $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3$

	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{P—SCH}_3)$	Phase
$(\text{OC})_4\text{ClMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	2095m (A') 2020st (A') 2012sst (A'') 1965st (A')		Lsg./ CCl_4
$(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	2094m (A') 2020st (A') 2013sst (A'') 1968st (A')	498s-m	KBr Lsg./ CCl_4
$(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3$	2094m (A') 2029st (A') 2018sst (A'') 1966st (A')	500s-m	Film Lsg./ CCl_4

liess sich schliesslich auch $\nu(\text{Mn—Cl})$ und $\nu(\text{Mn—Br})$ zuordnen, wobei hier die schon bekannten Spektren von $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ und $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ zugrunde gelegt wurden [19]. Hierbei fällt auf, dass speziell $\nu(\text{Mn—Cl})$ gegenüber $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ um etwa 10 Wellenzahlen langwellig verschoben ist.

Über das IR-Spektrum des P-Isomeren $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$ wurde bereits früher berichtet [8]. Für das S-Isomere $(\text{OC})_4\text{BrMnSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ findet man in CCl_4 -Lösung ebenfalls vier CO-Absorptionen (2095m (A'), 2022sst (A''), 2000m (A'), 1962st-sst cm^{-1} (A')), die eindeutig auf eine S-Verknüpfung hinweisen. Daneben tritt aber bei etwa 2030 cm^{-1} eine Schulter auf, welche darauf schliessen lässt, dass schon ein beträchtlicher Teil in den P-verknüpften Komplex $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$ umgewandelt wurde.

In den IR-Spektren von $(\text{OC})_4\text{XMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$ (X = Cl, Br) und $(\text{OC})_4\text{-BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3$ erscheint zwischen 2900 und 2100 cm^{-1} keine Absorption mehr, was für das Verschwinden der SH-Gruppe durch Methylieren spricht. Bezüglich Anzahl und Lage der C—O-Valenzschwingungen hat sich erwartungsgemäss gegenüber den Mercaptophosphan-mangan-Komplexen kaum etwas geändert. Das gleiche gilt auch für die Lage von $\nu(\text{P—SCH}_3)$ (vgl. Tabelle 9).

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter peinlichem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel müssen wasserfrei und N_2 -gesättigt sein.

Darstellung der S-isomeren Komplexe

Tetracarbonyl(chloro)(dimethylphosphansulfid)mangan. 370 mg (3.94 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ werden mit 907 mg (3.94 mmol) $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ in 30 ml Cyclohexan unter Rühren auf 40°C erwärmt. Mit Beendigung der Gasentwicklung nach ca. 1 Stunde lässt man abkühlen, filtriert (D3) und wäscht den Rückstand mit kaltem Petroläther. Man nimmt nun mit wenig CH_2Cl_2 auf, fällt mit Petrol-

äther und lässt bei -30°C kristallisieren. Der letzte Arbeitsgang, das Umfällen, muss wiederholt werden. Die gelbbraunen Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 60%. (Gef.: C, 24.06; H, 2.55; Cl, 11.73; Mn, 17.88; S, 10.48. $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClMnO}_4\text{PS}$ ber.: C, 24.28; H, 2.36; Cl, 11.97; Mn, 18.33; S, 10.79%.)

Bromo(tetracarbonyl)(dimethylphosphansulfid)mangan. 320 mg (3.40 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ und 936 mg (3.40 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ werden in 30 ml Cyclohexan unter Rühren auf 50°C erwärmt. Nach ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden ist die Gasentwicklung beendet und es wird wie in der obigen Vorschrift weiter verfahren. Ausbeute 65%. (Gef.: C, 21.53; H, 2.25; Br, 21.78; Mn, 15.92; S, 9.08; Mol. Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{81}Br , 342. $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrMnO}_4\text{PS}$ ber.: C, 21.13; H, 2.07; Br, 23.43; Mn, 16.11; S, 9.40%; Mol. Gew., 341.00.)

Bromo(tetracarbonyl)(diphenylphosphansulfid)mangan. Eine Aufschlammung von 452 mg (2.08 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$ und 570 mg (2.08 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ in 30 ml Cyclohexan wird 1 Stunde auf 40°C erwärmt. Als Nebenprodukt entsteht dabei das P-isomere Bromo(tetracarbonyl)(diphenylmercaptophosphan)mangan, welches nicht abgetrennt werden konnte.

Darstellung der P-isomeren Komplexe

Tetracarbonyl(chloro)(dimethylmercaptophosphan)mangan. Eine Suspension von 290 mg (3.09 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ und 711 mg (3.09 mmol) $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ in 30 ml Cyclohexan wird bei 45°C so lange (ca. 2 Stunden) gerührt, bis diese klar ist. Nach dem Abkühlen wird filtriert (D3) und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Den Rückstand nimmt man in wenig Petroläther auf und erwärmt für kurze Zeit auf 50°C . Die Lösung wird heiss filtriert (D3) und das Filtrat langsam auf 0°C abgekühlt, wobei orangefarbene, nadelförmige Kristalle ausfallen. Man sammelt diese auf einer Fritte (D3) und trocknet sie im Hochvakuum. Ausbeute 60%. (Gef.: C, 24.04; H, 2.17; Cl, 12.28; Mn, 18.64; S, 11.06. $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClMnO}_4\text{PS}$ ber.: C, 24.28; H, 2.36; Cl, 11.97; Mn, 18.33; S, 10.79%.)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Verbindungen $(\text{OC})_4\text{BrMnPR}_2\text{-SH}$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$). Zu 5 mmol Diorganylphosphansulfid R_2HPS , gibt man 50 ml Cyclohexan und 5 mmol $\text{BrMn}(\text{CO})_5$. Man erwärmt die Mischung unter Rühren auf 55°C und hält diese Temperatur aufrecht, bis die Lösung klar ist (ca. 2 Stunden). Der weitere Arbeitsgang entspricht der Vorschrift zur Isolierung von Tetracarbonyl(chloro)(dimethylmercaptophosphan)mangan.

(a) Bromo(tetracarbonyl)(dimethylmercaptophosphan)mangan. Einwaage 514 mg (5.47 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ und 1504 mg (5.47 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$. Ausbeute 60%. (Gef.: C, 21.42; H, 2.29; Br, 23.79; Mn, 15.61; S, 9.08; Mol. Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{81}Br , 342. $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrMnO}_4\text{PS}$ ber.: C, 21.13; H, 2.07; Br, 23.43; Mn, 16.11; S, 9.40%; Mol. Gew., 341.00.)

(b) Bromo(tetracarbonyl)(diphenylmercaptophosphan)mangan. Einwaage 678 mg (3.11 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$ und 855 mg (3.11 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$. Ausbeute 60%. (Gef.: C, 41.79; H, 2.93; Br, 17.69; Mn, 12.44; S, 6.64. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrMnO}_4\text{PS}$ ber.: C, 41.31; H, 2.38; Br, 17.18; Mn, 11.81; S, 6.89%.)

Tetracarbonyl(jodo)(dimethylmercaptophosphan)mangan. Eine Mischung aus 270 mg (2.87 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ und 924 mg (2.87 mmol) $\text{JMn}(\text{CO})_5$ wird in 40 ml Cyclohexan unter magnetischem Rühren $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und nicht umgesetztes $\text{JMn}(\text{CO})_5$ bei 55°C im Hochvakuum absublimiert. Durch

Sublimation bei 75°C erhält man die Verbindung in reiner Form als rote Kristalle. Ausbeute 50%. (Gef.: C, 19.14; H, 2.47; J, 32.29; Mn, 13.89; S, 8.49; Mol. Gew. massenspektroskop. 388. C₆H₇MnO₄PS ber.: C, 18.57; H, 1.82; J, 32.71; Mn, 14.16; S, 8.26%; Mol. Gew., 387.99.)

Darstellung der S-methylierten P-isomeren Komplexe

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von (OC)₄XMnPR₂SCH₃ (R = CH₃, X = Cl, Br; R = C₆H₅, X = Br). Das aus Nitrosomethylharnstoff und KOH-Lösung in Äther dargestellte Diazomethan wird 3 Stunden über festem KOH getrocknet und dann tropfenweise zu einer ätherischen Lösung der zu methylierenden Verbindung gegeben. Man arbeitet bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren. Wenn keine N₂-Entwicklung mehr zu beobachten ist, wird noch ein kleiner Überschuss Diazomethan zugegeben und 1/2 Stunde weitergerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende rote Öl durch Ausfrieren verfestigt. Die Reinigung der Verbindungen wird im einzelnen beschrieben.

Tetracarbonyl(chloro)(dimethyl-S-methylmercaptophosphan)mangan. Die Reinigung erfolgt durch Sublimation bei 45°C, man erhält gelbe, leicht zerfließliche Kristalle. Einwaage 510 mg (1.72 mmol) (OC)₄ClMnP(CH₃)₂SH. Ausbeute 40%. (Gef.: C, 26.53; H, 2.65; Cl, 10.97; Mn, 16.92; S, 10.03. C₇H₉ClMnO₄PS ber.: C, 27.07; H, 2.92; Cl, 11.42; Mn, 17.69; S, 10.32%.)

Bromo(tetracarbonyl)(dimethyl-S-methylmercaptophosphan)mangan. Sublimation bei 35°C ergibt orangegelbe Kristalle. Einwaage 690 mg (2.02 mmol) (OC)₄BrMnP(CH₃)₂SH. Ausbeute 40%. (Gef.: C, 23.92; H, 2.81; Br, 22.61; Mn, 15.92; S, 9.04. C₇H₉BrMnO₄PS ber.: C, 23.68; H, 2.56; Br, 22.51; Mn, 15.47; S, 9.03%.)

Bromo(tetracarbonyl)(diphenyl-S-methylmercaptophosphan)mangan. Das rote Öl wird in wenig Petroläther aufgenommen, und die Lösung auf -30°C abgekühlt. Nach einigen Tagen haben sich dunkelrote Kristalle gebildet, welche abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Einwaage 570 mg (1.23 mmol) (OC)₄BrMnP(C₆H₅)₂SH. Ausbeute 40% (Gef.: C, 43.29; H, 3.02; Br, 16.76; Mn, 10.57; S, 6.48. C₁₇H₁₃BrMnO₄PS ber.: C, 42.61; H, 2.73; Br, 16.68; Mn, 11.47; S, 6.69%.)

¹H-, ³¹P-NMR-, Massen-, IR- und Raman-Spektren

Die Aufnahmen der ¹H-NMR-Spektren erfolgten mit einem Kernresonanzgerät A 60 A der Firma Varian bei einer Frequenz von 60 MHz und TMS als innerem Standard, bzw. mit einem Multikern-NMR-Spektrometer der Firma Bruker, Modell HFX-90, bei einer Frequenz von 90 MHz und TMS als Standard. Mit letzterem wurden auch die ³¹P-NMR-Spektren bei einer Frequenz von 36.431 MHz und externer 85% H₃PO₄ als Standard vermessen. Zur Registrierung der Massenspektren diente das Spektrometer MS 9 AEI Scientific Apparatus. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 12 Gitterspektrophotometer. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg Spektralphotometer, Modell PH 1, mit Spectra Physics Helium-Neon-Laser vermessen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Ausserdem sind wir der Firma Schering AG für die kostenlose Überlassung von Aluminiumtriisobutyl zur Darstellung von $Mn_2(CO)_{10}$ zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 K. Sasse, in Houben-Weyl-Müller (Ed) Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1955) S. 212. 4. Aufl., Bd. XII/1.
- 2 G.M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York, Vol. 4, (1972) S. 501.
- 3 L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 1249 und die dort zit. Lit.
- 4 E.W. Abel und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. London*, (1959) 1501.
- 5 E.O. Brimm, M.A. Lynch jr. und W.J. Sesney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3831.
- 6 W. Hieber, W. Beck und H. Tengler, *Z. Naturforsch. Sect. B*, 16 (1961) 68.
- 7 E. Lindner und H. Dreher, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 416.
- 8 E. Lindner und H. Dreher, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 347.
- 9 R.J. Angelici und F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2495.
- 10 R.A.Y. Jones und A.R. Katritzky, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 60.
- 11 J.R. van Wazer und J.H. Letcher, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, (1967) Vol. 5, S. 221.
- 12 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3563.
- 13 S.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, (1966), S. 1052.
- 14 J. Goubeau und D. Langhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 338 (1965) 163.
- 15 N. Flitcroft, D.K. Huggins und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1123.
- 16 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Ltd., London, 1967, S. 319.
- 17 A. Finch, P.N. Gates, K. Radcliffe, F.N. Dixon und F.F. Bentley, *Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy*, Academic Press, London and New York, 1970, S. 151.
- 18 K. Nakamoto, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 666 und die dort zit. Lit.
- 19 *loc. cit.* 16, S. 139.