

Journal of Organometallic Chemistry, 105 (1976) 85–89
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DAS VERHALTEN VON MONO- UND DIORGANYLPHOSPHANSULFIDEN GEGENÜBER METALLCARBONYLSYSTEMEN

VI*. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN EINES SECHSGLIEDRIGEN RINGSYSTEMS MIT ALTERNIERENDEN MANGAN–SCHWEFEL– PHOSPHOR-BINDUNGEN

EKKEHARD LINDNER* und HANS DREHER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle, D74 Tübingen 1
(Deutschland)*

(Eingegangen den 28. Juli 1975)

Summary

The six-membered ring system $[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$ with alternating manganese–phosphorus–sulfur bonds is obtained for the first time by reaction of amines with the linkage isomeric complexes $(OC)_4BrMnSPH(CH_3)_2$ and $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$. The mass, 1H NMR and IR spectra are discussed.

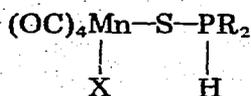
Zusammenfassung

Durch Einwirkung von Aminen auf die bindungsisomeren Komplexe $(OC)_4BrMnSPH(CH_3)_2$ und $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$ wird erstmals das sechsgliedrige Ringsystem $[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$ mit alternierenden Mangan–Phosphor–Schwefel-Bindungen erhalten. Die Massen-, 1H -NMR- und IR-Spektren werden diskutiert.

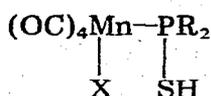
Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Isomerisierung von sekundären aromatischen und aliphatischen Diorganylphosphansulfiden zu den entsprechenden thiophosphinigen Säuren an Carbonyl(halogeno)mangan-Systemen [1]. Hierbei wurden die bindungsisomeren Komplexe I und II mit jeweils zwei funktionellen

*Für V. Mitteilung siehe Ref. [1].



(I)



(II)

(R = CH₃; X = Cl, Br, R = C₆H₅; X = Br)

Gruppen erhalten. Als solche sind das Halogenatom, welches mit dem zentralen Mangan verknüpft ist, und das über den Phosphor bzw. über den Schwefel gebundene Wasserstoffatom anzusehen. Diese Komplexe bieten die Möglichkeit einer Halogenwasserstoff-Eliminierung an, um auf diese Weise zu heterocyclischen oder kettenförmigen Verbindungen mit alternierenden Mn—P—S—Mn-Verknüpfungen zu gelangen. Ihre Synthese erschien von Interesse, zumal analoge Komplexe mit abwechselnden Mn—C—S—Mn-Bindungen schon früher durch Umsetzung von Thiobenzoylchlorid mit Na[Mn(CO)₅] gefunden worden sind [2]. Die entsprechende Reaktion von Na[Mn(CO)₅] mit Dimethylphosphansäurebromid führt, wie bereits gezeigt worden ist [3], nicht zum Erfolg. Hierbei entsteht fast ausschliesslich Tetramethyldiphosphandisulfid und Dimangandekacarbonyl.

Resultate und Diskussion

Ein zum Tetracarbonyl(thiobenzoyl)mangan analoger Komplex mit der Elementfolge Mn—P—S—Mn entsteht indessen schon bei der Einwirkung von mässig starken nucleophilen Reagentien wie Äthyldiisopropylamin auf das P-isomere (OC)₄BrMnP(CH₃)₂SH, wenn in THF als Lösungsmittel bei Raumtemperatur gearbeitet wird. Durch das Amin wird HBr abgespalten und als Ammoniumsalz ausgefällt; die unterkoordinierten Fragmente "(OC)₄MnP(CH₃)₂S" dimerisieren, da die grossvolumige Base die Koordinationslücke nicht besetzen kann. Es entsteht ein gelber Komplex, welcher in sämtlichen organischen Solventien wenig oder nur mässig löslich ist und sich bei 110°C zersetzt. Verwendet man als Substrat die S-isomere Verbindung (OC)₄BrMnSPH(CH₃)₂, so erhält man die gleiche Verbindung:

SCHEMA 1

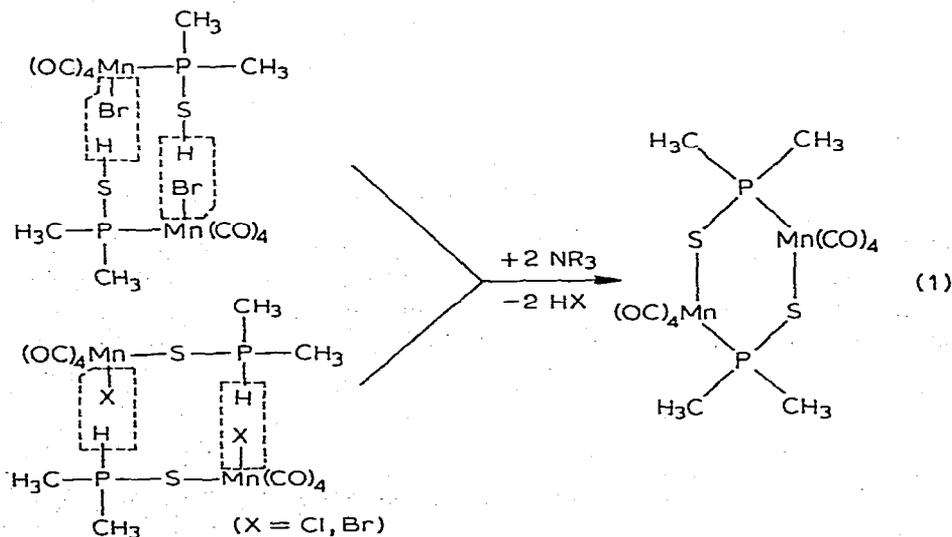


TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE PEAKS IM MASSENSPEKTRUM VON $[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$

<i>m/e</i>	Fragment	<i>m/e</i>	Fragment
520	$[M]^+$	220	$[MnSP(CH_3)MnS]^+$
492	$[M - CO]^+$	205	$[MnSPMnS]^+$
464	$[M - 2CO]^+$	204	$[1/2 M - 2CO]^+$
408	$[M - 4CO]^+$	180	$[SP(CH_3)_2MnS]^+$
380	$[M - 5CO]^+$	176	$[1/2 M - 3CO]^+$
352	$[M - 6CO]^+$	148	$[1/2 M - 4CO]^+$
324	$[M - 7CO]^+$	93	$[SP(CH_3)_2]^+$
296	$[M - 8CO]^+$	87	$[MnS]^+$
260	$[1/2 M]^+$	61	$[P(CH_3)_2]^+$
235	$[MnSP(CH_3)_2MnS]^+$	55	$[Mn]^+$
232	$[1/2 M - CO]^+$		

Der dimere Bau dieses Komplexes, bei dem es sich um 1,4-Dithia-2,5-tetramethylaldiphospha-3,6-oktacobonyldimangana-cyclohexan handelt, ergibt sich aus osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen und dem Massenspektrum (vgl. Tabelle 1). In letzterem beobachtet man ausser dem Molekülpeak (*m/e* 520) die schrittweise Eliminierung aller acht CO-Moleküle. Daneben erscheint noch eine zweite Fragmentierungsreihe. Das dimere Molekül wird zuerst in die monomere Form aufgespalten, worauf die sukzessive Abgabe der vier verbleibenden CO-Moleküle erfolgt.

Im 1H -NMR-Spektrum von $[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$ tritt nur ein einziges Signal als Dublett auf mit einer chemischen Verschiebung von $\delta -2,0$ ppm gegenüber TMS als innerem Standard und einer Kopplungskonstanten $J(PCH)$ 7.5 Hz (Lösung in CS_2), welches auf die Protonen der an den Phosphor gebundenen Methylgruppen zurückzuführen ist.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über das IR-Spektrum von $[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$. $\nu_{as}(CH_3)$ und $\nu_s(CH_3)$ sowie $\delta_{as}(CH_3)$ und $\delta_s(CH_3)$ liegen in den üb-

TABELLE 2

EINIGE CHARAKTERISTISCHE GRUNDSCHWINGUNGEN (IN cm^{-1}) IM IR-SPEKTRUM VON $[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$

Frequenz	Zuordnung	Phase	Frequenz	Zuordnung	Phase
2960 ss	$\nu_{as}(CH_3)$	fest/KBr	736 s-m	$\nu_{as}(PC_2)$	
2925 s			702 m	$\nu_s(PC_2)$	
2865 s	$\nu_s(CH_3)$		665 (sch)	$\delta(Mn-C-O)$	
2075 st	$\nu(C-O)$	Lsg./ CCl_4	658 m		
2008 sst			630 m		
1994 m			523 m	$\nu(P-S)$	
1959 st			496 s	$\nu(Mn-C)$	Nujol
1434 s	$\delta_{as}(CH_3)$	fest/KBr	478 s-m		
1420 s			465 (sch)		
1294 s	$\delta_s(CH_3)$		444 s		
1278 s			419 ss		
945 m	$\rho(CH_3)$		345 s	$\nu(Mn-S)$	
910 m			260 ss	$\nu(Mn-P)$	
845 s?					

lichen Erwartungsbereichen [4]. Die Lage von $\rho(\text{CH}_3)$ ist zu vergleichen mit derjenigen im Spektrum der P-isomeren Verbindung $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ [1]. Die CO-Valenzschwingungen (in Lösung beobachtet man vier scharfe Absorptionen, im festen Zustand dagegen sieben Banden) sind gegenüber den S- und den P-isomeren Komplexen um bis zu 23 cm^{-1} langwellig verschoben. Damit in Übereinstimmung beobachtet man $\nu(\text{Mn}-\text{C})$ durchweg bei höheren Frequenzen (vgl. Tabelle 2).

Auffallend ist, dass $\nu(\text{P}-\text{S})$ etwa das arithmetische Mittel der entsprechenden Zuordnungen von $\nu(\text{P}-\text{S})$ in den Spektren von $(\text{OC})_4\text{BrMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ darstellt. Bei 345 cm^{-1} findet man eine Bande, welche aller Wahrscheinlichkeit nach $\nu(\text{Mn}-\text{S})$ entspricht. Sie ist im Vergleich zur S-isomeren Verbindung nach höheren Frequenzen verschoben in Übereinstimmung mit einer Schwächung der P-S-Bindung. Die Lage von $\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2)$ ist mit den P-isomeren Komplexen zu vergleichen.

Die Tatsache, dass ein und derselbe sechsgliedrige Ring auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert werden kann und die Infrarot-Spektren sprechen für den im Schema 1 diskutierten Strukturvorschlag. Die endgültige Klärung soll eine Röntgenstrukturanalyse bringen.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel müssen getrocknet und N_2 -gesättigt sein.

I. Darstellung von 1,4-Dithia-2,5-tetramethyldiphospha-3,6-oktacobonylmanganacyclohexan

(1) Aus Bromo(tetracobonyl)(dimethylmercaptophosphan)mangan. 2040 mg (5.98 mMol) $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ werden in 40 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.64 ml (ca. 9 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ versetzt. Das sofort ausgefallene farblose Ammoniumsalz wird schnell abfiltriert (D3), wobei man mit THF nachwäscht. Man zieht das Lösungsmittel ab, versetzt den Rückstand mit 10 ml Methanol, filtriert den unlöslichen Komplex ab (D3) und wäscht so lange mit kaltem Methanol, bis dieses farblos abläuft. Ausbeute 40%. (Gef.: C, 27.81; H, 2.56; Mn, 21.77; S, 12.01; Mol.-Gew. massenspektroskop. 520. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2$ ber.: C, 27.71; H, 2.33; Mn, 21.12; S, 12.33%; Mol.-Gew., 520.18).

(2) Aus Bromo(tetracobonyl)(dimethylphosphansulfid)mangan. Im Prinzip kann wie nach Vorschrift (1) verfahren werden. Einwaage 2.170 mg (6.36 mMol) $(\text{OC})_4\text{BrMnSPH}(\text{CH}_3)_2$ und 1.83 ml (ca. 9.5 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$. Ausbeute 30%. (Gef.: C, 27.17; H, 1.98; S, 12.22. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2$ ber.: C, 27.71; H, 2.33; S, 12.33%).

II. ^1H -NMR-, Massen- und IR-Spektren

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte mit einem Kernresonanzgerät A 60 A der Firma Varian bei einer Frequenz von 60 MHz und TMS als innerem Standard. Zur Registrierung der Massenspektren diente das Spektro-

meter MS 9 AEI Scientific Apparatus. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer.

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 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner und H. Dreher, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 331.
- 2 E. Lindner, H. Weber und H.-G. Karmann, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 303.
- 3 K.-M. Matejcek, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1971.
- 4 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 73.