

*Journal of Organometallic Chemistry*, 215 (1981) 187–200  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIGANDEN

### I \*. MANGAN- UND RHENIUMCARBONYL-KOMPLEXE MIT PHOSPHINO-(THIO)FORMAMID- UND -DITHIOFORMIAT-LIGANDEN

U. KUNZE \*, A. ANTONIADIS,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen (Deutschland)*

und M. MOLL \*\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen  
(Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Januar 1981)

#### Summary

A series of new tetracarbonyl and tricarbonyl complexes of manganese and rhenium with heteroallylic phosphine chelate ligands  $L = [XC(Y)PPh_2]^-$  and  $HXC(Y)PPh_2$  ( $X, Y = NR, O, S$ ) were prepared by reaction of the appropriate metal carbonyl halides with the free ligands or their silyl intermediates. The silyl method yields both *cis*-(CO)<sub>4</sub>ML and *fac*-(CO)<sub>3</sub>M(X)L ( $X = Cl, Br$ ) complexes by controlled addition of water. Analytical, spectroscopic and crystallographic data of the ambidentate thioformamide ligands result in a *P,S*-coordination in all complexes. The <sup>13</sup>C NMR spectra of several selected compounds were recorded and reveal some unexpected features.

#### Zusammenfassung

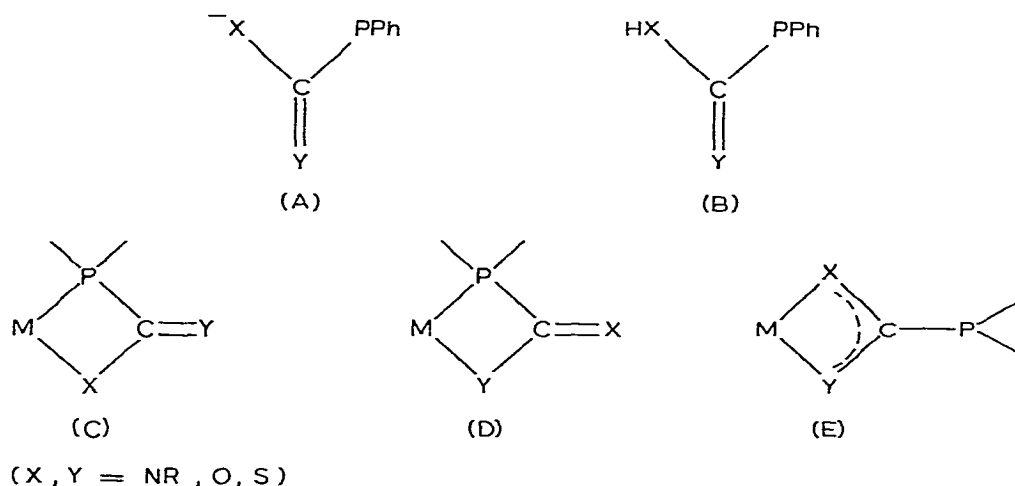
Eine Reihe neuer Tetracarbonyl- und Tricarbonylkomplexe des Mangans und Rheniums mit heteroallylischen Phosphin-Chelatliganden  $L = [XC(Y)PPh_2]^-$  und  $HXC(Y)PPh_2$  ( $X, Y = NR, O, S$ ) wurde durch Umsetzung der entsprechenden Metallcarbonylhalogenide mit den freien Liganden oder ihren Silylderivaten dargestellt. Die Silylmethode liefert durch gezielten Wasserzusatz sowohl *cis*-(CO)<sub>4</sub>ML- als auch *fac*-(CO)<sub>3</sub>M(X)L-Komplexe ( $X = Cl, Br$ ). Analytische, spektroskopische und kristallographische Daten der ambidenten Thioformamid-Liganden ergeben in allen Komplexen *P,S*-Koordination. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen wurden aufgenommen und zeigen einige ungewöhnliche Merkmale.

\* Preliminary Communication siehe Ref. 1.

\*\* <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

## Einleitung

Ambidente Chelatliganden des allgemeinen Typs  $[XC(Y)Z]^-$  mit  $X, Y, Z = N, O, P, S$  und anderen Donoratomen lassen sich formal als (Thio)ameisensäure- oder (Thio)kohlen säure-Derivate auffassen [2]. Thewissen et al. haben hierfür die Bezeichnung "heteroallylische Liganden" eingeführt und einige Komplexe von Platinmetallen beschrieben [3–6]. Während über (Thio)carbamat-Komplexe ( $Z = N$ ) in zahlreichen Arbeiten berichtet wurde, sind die homologen Phosphinliganden ( $Z = P$ ) noch relativ wenig untersucht.

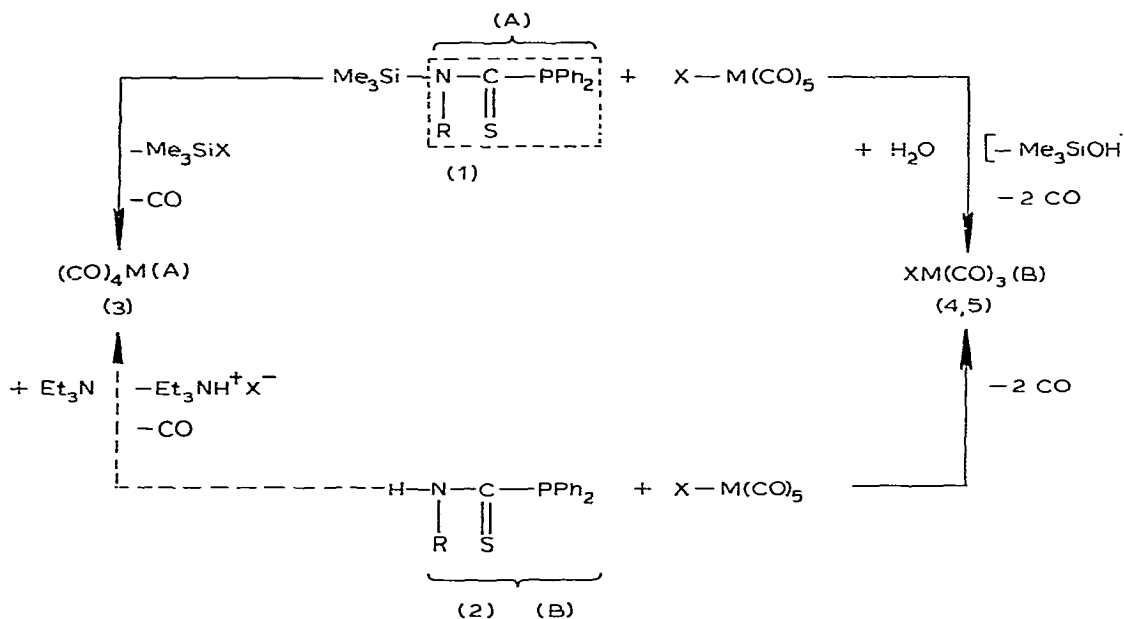


Für den anionischen Chelatligand A und den neutralen Liganden B sind drei Bindungsisomere möglich. C und D sind bevorzugt in Komplexen von Metallen mit niedriger Oxidationsstufe zu erwarten (weiche Lewis-Säuren, Typ b) [7], während E eher bei Metallen in höheren Oxidationsstufen und Hauptgruppenelementen (harte Lewis-Säuren, Typ a) anzutreffen sein sollte.

Die Chelatliganden wurden bisher ausschliesslich durch Addition von Diorganophosphiden oder -phosphinen an Heteroallene dargestellt [2–6]. Da der Trimethylsilyl(Trimethylstannyl)-Rest als gute Abgangsgruppe bekannt ist [8–10], sollten auch die kürzlich von uns untersuchten Silylphosphin-Insertionsprodukte [11] für die Übertragung des Heteroallyl-Liganden auf ein Metallzentrum geeignet sein. Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Silylverbindungen lassen sich beide Donorfunktionen mit dem gleichen Ausgangsprodukt realisieren. Die anionischen Liganden A können alternativ durch Basezusatz zur Neutralform B gewonnen werden [3,6].

In dieser Arbeit werden einige Umsetzungen von Metallcarbonylhalogeniden des Mangans und Rheniums mit Phosphino-(thio)formamid- und -dithioformiat-Liganden beschrieben. Sämtliche Reaktionen mit den vorwiegend untersuchten Thioformamid-Liganden sind im Schema 1 zusammengestellt.

SCHEMA 1



	R	M		R	M	X
1a, 2a	Ph		4a	Ph	Mn	Cl
1b, 2b	Me		4b	Ph	Mn	Br
3a	Ph	Mn	4c	Ph	Re	Cl
3b	Me	Mn	4d	Ph	Re	Br
3c	Ph	Re	5a	Me	Mn	Cl
3d	Me	Re	5b	Me	Mn	Br
			5c	Me	Re	Cl
			5d	Me	Re	Br

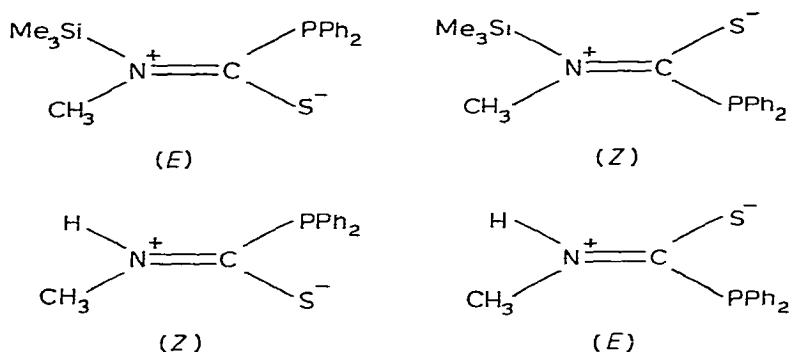
## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Insertion von Heteroallenen in Trimethylsilyl-diphenylphosphin

Die Si-P-Bindung wird von 1,2-dipolaren Molekülen leicht elektrophil angegriffen [12]. Die Heteroallene PhNCS, MeNCS, PhNCO, CS<sub>2</sub> bilden luft- und feuchtigkeitsempfindliche 1/1-Insertionsprodukte 1a–1d mit Si-S- (CS<sub>2</sub>) bzw. Si-N-Bindungen (RNCS, RNCO), deren IR- und NMR-Daten in Tabelle 1 angeführt sind. Zum Vergleich sind auch die Werte für die Hydrolyseprodukte 2a–2c angegeben.

Bei der Insertion unsymmetrischer Heteroallene sind Bindungs- und Rotationsisomere möglich, z.B. für 1b:





Die IR- und NMR-Daten der Silylamide **1a–1c** und freien Amide **2a–2c** sprechen für das Vorliegen der (Thio)amid-Form, wobei gewöhnlich das *Z*-Isomere bevorzugt ist [13,14]. Aus einfachen NMR-Spektren phosphinsubstituierter Amide ist nicht ohne weiteres zu entnehmen, ob die beobachtete Signalaufspaltung der Methylgruppen auf Kopplung mit Phosphor oder Stereoisomerie zurückzuführen ist. Die zweifache Dublettaufspaltung des *N*-Methylsignals in **2b** beruht mit Sicherheit auf Spinkopplung ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ ). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt die Thioamid-Struktur, da nur ein Dublett für die Thiongruppe im C=S-Doppelbindungsbereich auftritt. Eine Kopplung des *N*-Methylsignals mit Phosphor wird im Unterschied zum Silylamid **1b** nicht beobachtet.

Becker und Mundt [15] haben für das Einschleppungsprodukt von *p*-Chlorphenylisocyanat und Bis(trimethylsilyl)phenylphosphin röntgenographisch eine Si–O-Verknüpfung nachgewiesen, aber keine IR-Daten mitgeteilt. Wir finden sowohl für das Silylamid **1c** als auch das freie Amid **2c** als kurzweiligste Amidabsorption Werte zwischen  $1610$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Da die tautomere Imidform für **2c** auszuschließen ist, dürfte auch **1c** in der Amidform vorliegen [16]. Zusätzlich beobachtet man bei  $1580\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$  eine weitere intensive Bande, die möglicherweise auf Kopplung der  $\nu_1(\text{NCO})$  mit einer *N*-Phenylschwingung zurückzuführen ist.

## 2. Tetracarbonylkomplexe, $(\text{CO})_4\text{ML}$ ( $M = \text{Mn}, \text{Re}$ ), mit $L = [\text{SC}(\text{NR})\text{PPh}_2]^-$ ( $R = \text{Ph}, \text{Me}$ )

Bei der Umsetzung des silylierten Phenyl- und Methylthioamids **1a**, **1b** mit Pentacarbonylmangan- und -rheniumhalogeniden in Tetrahydrofuran entstehen in guter Ausbeute die hellgelben, monomeren *cis*-Tetracarbonylkomplexe **3a–3d** (vgl. Reaktionsschema 1), die luftstabil und in polaren organischen Solvenzien leicht löslich sind. Im Unterschied zu Thiocarbamat- [9] und Thioacetamid-Komplexen [10] beobachtet man keine Bildung von Zweikernkomplexen, da die  $(\text{CO})_4$ -Stufe durch den Phosphinliganden stabilisiert wird. Die Rohprodukte werden säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert. Wesentlich für eine hohe Ausbeute an Tetracarbonylkomplex ist sorgfältiger Wasserausschluss. Besonders bei den Metallcarbonylbromiden tritt die Hydrolyse in Konkurrenz zur Halogen-trimethylsilan-Abspaltung und führt zur Bildung der Tricarbonylkomplexe (s. Abschn. 3). Metallcarbonylchloride erweisen sich demnach zur Darstellung von **3a–3d** als besser geeignet. Die

TABELLE 1

IR- UND NMR-DATEN ( $\delta$ , ppm;  $J$ , Hz) DER INSERTIONSPRODUKTE 1a-1d UND HYDROLYSEPRODUKTE 2a-2c

Verbindung	Smp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) fest, KBr		$^1\text{H-NMR}$		$^{31}\text{P-NMR}$		$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$	
		$\nu_1(\text{NCX})^a$	$\nu_2(\text{NCX})^a$	Lsg. $\text{CDCl}_3$ , int. TMS $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$	$\nu(\text{NH})$	Lsg. THF, ext. $\text{H}_3\text{PO}_4$	Lsg. THF-d <sub>8</sub> , int. TMS $\delta(\text{CH}_3\text{N})$ $\delta(\text{C}=\text{S})$		
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2$ (1a) $\begin{array}{c} \text{  } \\ \text{Ph} \\ \text{S} \end{array}$	94-96	1530w <sup>b</sup>	1320vs	0.33 <sup>c</sup>		20.95 <sup>d</sup>			
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2$ (1b) $\begin{array}{c} \text{  } \\ \text{Me} \\ \text{S} \end{array}$	51-53	1505w <sup>b</sup>	1340s	0.34d $J = 0.9$	2.93d <sup>e</sup> $J = 1.5$	19.83			
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2$ (1c) $\begin{array}{c} \text{  } \\ \text{Ph} \\ \text{O} \end{array}$	52-54	1615s	1275s?	0.18					
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{S}-\text{C}-\text{PPh}_2$ (1d) $\begin{array}{c} \text{  } \\ \text{S} \end{array}$	98-100 u.Z.		1101s <sup>f</sup>	0.12 <sup>c</sup>					
$\text{HN}-\text{C}-\text{PPh}_2$ (2a) $\begin{array}{c} \text{  } \\ \text{Ph} \\ \text{S} \end{array}$	107-110 <sup>g</sup>	1525s	1384s			23.28		208.9d $J = 37$	
$\text{HN}-\text{C}-\text{PPh}_2$ (2b) $\begin{array}{c} \text{  } \\ \text{Me} \\ \text{S} \end{array}$	118-120 <sup>g</sup>	1502s	1337s			15.86		208.5d $J = 37$	
$\text{HN}-\text{C}-\text{PPh}_2$ (2c) $\begin{array}{c} \text{  } \\ \text{Ph} \\ \text{O} \end{array}$	138-139	1625vs	1538s						

<sup>a</sup> Thioamid- (X = S) bzw. Amid-Grütschwingungen (X = O), <sup>b</sup> Vgl. Ref. 14, <sup>c</sup> Lsg.  $\text{C}_6\text{D}_6$ , <sup>d</sup> Lsg.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , <sup>e</sup>  $\delta(\text{CH}_3\text{N}) = 39.15\text{d ppm}$ ,  $J = 19.4\text{ Hz}$  (Lsg.  $\text{CDCl}_3$ ), <sup>f</sup>  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , <sup>g</sup> Die Literaturangaben [13] 119 $^{\circ}\text{C}$  (2a) und 132.5 $^{\circ}\text{C}$  (2b) konnten nicht bestätigt werden.

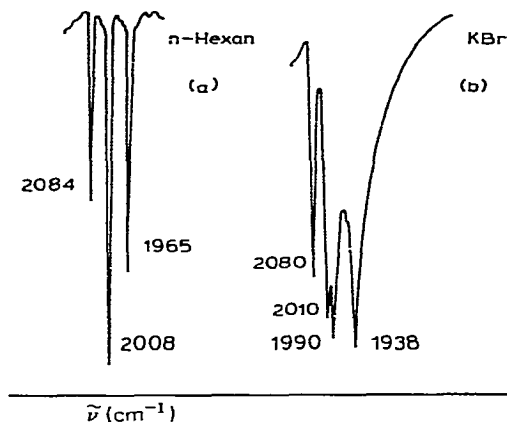
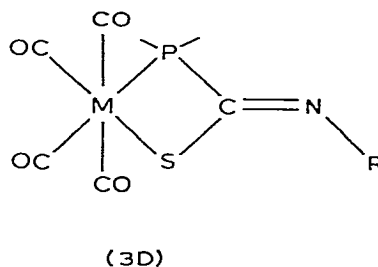
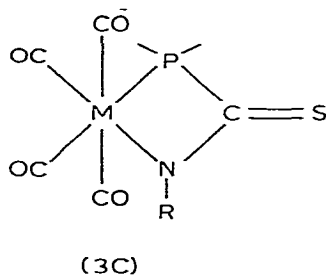


Fig. 1. Carbonylbereich des IR-Spektrums von 3a. a. Lösung in n-Hexan, b. fest, KBr.

Mangankomplexe 3a, 3b lassen sich auch aus den freien Thioamiden 2a, 2b unter Zusatz von Triethylamin in benzolischer Lösung gewinnen.



(M = Mn, Re)

Entsprechend der  $C_{2v}$ -Lokalsymmetrie der *cis*- $M(\text{CO})_4$ -Einheit sind vier Absorptionen im Carbonylbereich von 3a–3d zu beobachten. Die beiden mittleren Banden fallen, besonders in Lösung, häufig zusammen. Die starke Frequenzzunahme der Thioamid-Gerüstschwingung  $\nu_1(\text{NCS})$  ("Thioamid B" [17]) weist auf eine Umlagerung des Liganden in die Thioformimidat-Form D mit *P,S*-Koordination hin [17–19]. Allerdings kann die Lage der  $\nu_1(\text{NCS})$  in Thioamid-Komplexen sehr unterschiedlich ausfallen ( $\sim 1600$ – $1500\text{ cm}^{-1}$ ) [19,20], so dass darin noch kein Beweis für eine  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung zu sehen ist.

Auch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lassen keine Entscheidung zu und sprechen in ihrer Gesamtheit eher für das Isomere C mit *P,N*-Koordination. Dies geht aus folgenden Beobachtungen hervor: (a) Die Frequenzauflösung des *N*-Methylsignals ist feld- und solvensunabhängig (Tab. 2), also eindeutig auf Kopplung mit dem Phosphoratom zurückzuführen. Es finden sich keine Hinweise auf *E/Z*-Isomerie. (b) Die Lage des CS-Signals im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum würde eher einer Thioamid-Gruppierung entsprechen (vgl. Thioharnstoff:  $\delta = 182.2\text{ ppm}$ ; isomere Thioimid-Form:  $\delta = 157.2\text{ ppm}$  [21]). Andererseits stim-

TABELLE 2

IR-GRUPPENFREQUENZEN (fest, KBr; in Klammern: Lösung in n-Hexan) UND NMR-DATEN ( $\delta$ , ppm;  $J$ , Hz) DER KOMPLEXE **3a–3d**

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		$^1\text{H-NMR}^a$		$^{31}\text{P-NMR}^b$	$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^c$	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{CH}_3\text{N})$	$\delta(\text{P})$		$\delta(\text{CH}_3\text{N})$	$\delta(\text{C}=\text{S})$
<b>3a</b>	2080s 2010vs 1990vs	(2084m) (2008vs)	1550m		30–45 <sup>d</sup>		175.5d $J = 58$
<b>3b</b>	2080ms 2010(sh) 1998vs	(2084m) (2008vs)	1572m	3.44d <sup>e</sup> $J = 2.9$	29–43 <sup>d</sup>	38.6d <sup>f</sup> $J = 18$	176.2d $J = 59$
<b>3c</b>	2100s 2020vs 1987vs	(2101m) (2008vs)	1555m		–9.04		
<b>3d</b>	2100s 2020(sh) 1990vs 1945vs	(2100m) (2008vs) (1957s)	1572m	3.40d <sup>c</sup> $J = 2.9$	–10.23		

<sup>a</sup> Lsg.  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS (80 MHz). <sup>b</sup> Lsg. THF, ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . <sup>c</sup> Lsg. Aceton- $d_6$ , int. TMS. <sup>d</sup> Signale stark verbreitert. <sup>e</sup> Lsg.  $\text{DMSO-}d_6$  (100 MHz):  $\delta = 3.24\text{d ppm}$ ,  $J = 2.9\text{ Hz}$ . <sup>f</sup> Lsg.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 28.8\text{d ppm}$ ,  $J = 18\text{ Hz}$ .

men neue  $^{13}\text{C}$ -Daten von verbrückten Dithiocarbonimidat-Komplexen [19] sehr gut mit unseren Ergebnissen überein. Auch aus spektroskopischen Messungen einer Serie von Dithiocarbamat-Komplexen wurde empirisch gefolgert, dass  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte unter 190 ppm dem Carbonimidat-Liganden entsprechen sollten [22]. (c) Auffallend ist jedoch, dass sämtliche Kopplungskonstanten mit Phosphor gegenüber den freien Liganden drastisch erhöht sind (vgl. Tab. 1). Dies könnte als Hinweis auf den *P,N*-Chelatring (C) gewertet werden, da nur hier eine Kopplung der *N*-Alkylgruppe "über das Metall" möglich wäre. Endgültige Klärung brachte erst eine Röntgenstrukturanalyse von **3a**, die die *P,S*-Koordination (D) bestätigte. Die unerwarteten NMR-spektroskopischen Befunde bedürfen einer eingehenden Prüfung [23], zumal über phosphinsubstituierte Thioamide noch keine Vergleichsdaten vorliegen.

Die  $^{31}\text{P}$ -Spektren der Mangankomplexe **3a**, **3b** sind sehr stark verbreitert, zeigen aber zumindest qualitativ eine Verschiebung des Phosphorsignals nach tieferem Feld im Vergleich zum freien Ligand. In den Rheniumkomplexen **3c**, **3d** erfolgt dagegen eine Hochfeldverschiebung. Aus der  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebung lassen sich keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Koordination des Phosphors ziehen. Die Richtung der Frequenzverschiebung wird vorwiegend von den elektronischen Wechselwirkungen zwischen Metall und Phosphor bestimmt. Ausgeprägte Unterschiede der ersten und dritten *d*-Reihe beobachtet man z.B. auch bei den  $^{119}\text{Sn}$ -Signalen von Organozinn-Komplexen [24].

Ein Vergleich der Massenspektren (Tab. 3) von **3a–3d** zeigt einen einheitlichen Fragmentierungsverlauf, der mit der stufenweisen CO-Eliminierung aus dem Molekülion beginnt. Daneben findet man charakteristische Metall-Phosphor- und Phosphin-Fragmente. Die hohe Intensität des Isothiocyanat-Peaks

TABELLE 3

WICHTIGSTE FRAGMENTE ( $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ) DER MASSENSPEKTREN VON 3a–3d ( $M$  = Molekülpeak; in Klammern: relative Intensität bezogen auf PhNCS (3a), PPh<sub>2</sub> (3b) und RePPhS (3c, d))

3a	3b	3c	3d	Fragment
487(8)	425(10)	619(54)	557(62)	[M]
459(3)	387(6)	—	529(4)	[M – CO]
—	369(6)	563(19)	501(33)	[M – 2 CO]
—	341(2)	535(19)	473(26)	[M – 3 CO]
375(11)	313(17)	507(23)	445(27)	[M – 4 CO]
		484(34)	484(34)	Re(CO) <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub>
		326(100)	326(100)	RePPhS
272(17)	272(15)			MnPPh <sub>2</sub> S
240(3)	240(5)			MnPPh <sub>2</sub>
186(17)	186(31)	186(29)	186(14)	PPh <sub>2</sub> H
185(24)	185(100)	185(91)	185(11)	PPh <sub>2</sub>
183(32)	183(100)	183(64)	183(14)	P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
135(100)		135(49)		PhNCS
108(41)	108(33)	108(41)	108(23)	PPh
103(46)		103(54)		PhNC
77(100)	77(5)	77(66)	77(8)	Ph
	73(4)		73(8)	MeNCS

(3a, 3c) zeigt, dass parallel zur CO-Abspaltung eine weitere Fragmentierungsreihe durch RNCS-Eliminierung gebildet wird. Diese lässt sich besonders gut in den Spektren der Rheniumkomplexe 3c, 3d verfolgen, die zwei Sequenzen von Metallcarbonylfragmenten im Abstand von 135 (PhNCS) bzw. 73 (MeNCS) Masseneinheiten aufweisen.

### 3. Tricarbonylkomplexe, $(\text{CO})_3\text{M}(\text{X})\text{L}$ ( $M = \text{Mn}, \text{Re}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), mit $\text{L} = \text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NHR}$ ( $R = \text{Ph}, \text{Me}$ )

Setzt man Pentacarbonylmanganbromid bzw. -rheniumchlorid in siedendem Tetrahydrofuran mit dem silylierten Phenylthioamid 1a um, so erhält man die roten bzw. orangefarbenen Thioformamid-Komplexe 4a–4d als Hauptprodukt, sofern das Lösungsmittel nicht absolut wasserfrei ist. Wegen ihrer im Vergleich zu den Tetracarbonylkomplexen 3a–3d geringeren Löslichkeit lassen sie sich leicht durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid abtrennen.

Das Verhältnis zwischen Tricarbonyl- und Tetracarbonylstufe ist entscheidend vom Wassergehalt des Lösungsmittels abhängig. Ist Wasser mindestens in stöchiometrischer Menge vorhanden, verschiebt sich das Gleichgewicht vorwiegend in Richtung des Tricarbonylkomplexes. Die Umsetzung mit dem freien Thioamid 2a führt zum gleichen Ergebnis. Der Chlormangankomplex 4a liess sich nicht in reiner Form isolieren und wurde nur spektroskopisch identifiziert.

Die Umsetzungen der Methylthioamide 1b, 2b mit Metallcarbonylhalogeniden verlaufen ähnlich, jedoch liegt das Gleichgewicht hier völlig auf Seiten der Tricarbonylstufe. Die Komplexe 5a–5d werden deshalb zweckmässig direkt aus dem freien Thioamid 2b dargestellt.

Ein Vergleich der IR-Spektren von 4a–4d und 5a–5d im Carbonylbereich (Tab. 4) mit den *cis*–*trans*-Isomeren von  $\text{BrMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  [25] ergibt eine faciale Anordnung der Carbonylgruppen. Durch den unsymmetrischen



TABELLE 4

 IR-GRUPPENFREQUENZEN (fest, KBr; in Klammern Lösung, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) UND NMR-DATEN ( $\delta$ , ppm) DER KOMPLEXE 4a–4d UND 5a–5d

	IR (cm <sup>-1</sup> )				<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>	<sup>31</sup> P-NMR <sup>b</sup>
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_1(\text{NCS})$	$\nu_2(\text{NCS})$	$\delta(\text{CH}_3\text{N})$	$\delta(\text{P})$
4a	2020vs 1945vs 1910vs	(2020vs) (1965s) (1925s)	—	—	—	—
4b	2030vs 1950vs 1925vs	(2033vs) (1964s) (1928s)	3280w	1532s	1411m	—
4c	2028vs 1970vs 1938vs	(2034vs) (1949s) (1910s)	3260w	1535s	1415m	—
4d	2035vs 1948vs 1915vs	(2035vs) (1952s) (1912s)	3290w	1532s	1412m	—
5a	2025vs 1942vs 1925vs	(2034vs) (1960s) (1926s)	3195w	1562s	1372w	3.34
5d <sup>c</sup>	2025vs 1950vs 1912vs	(2033vs) (1962s) (1927s)	3160w	1558s	1374m	3.34
5c	2020vs 1935vs 1912vs	(2033vs) (1948s) (1909s)	3160w	1562s	1377m	—5.6
5d	2050vs 1965vs 1910vs	(2035vs) (1950s) (1911s)	3325w	1562s	1375m	—9.2

<sup>a</sup> Lsg. Aceton-*d*<sub>6</sub>, int. TMS. <sup>b</sup> Lsg. THF, ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. <sup>c</sup> <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta(\text{CH}_3\text{N}) = 68.0(\text{br})$  ppm;  $\delta(\text{CO}) = 220.3, 222.0, 222.8$  ppm ( $-26^\circ\text{C}$ ) (Lsg. Aceton-*d*<sub>6</sub>, int. TMS).

Chelatliganden wird die Gesamtsymmetrie des Komplexes auf *C*<sub>1</sub> reduziert, so dass alle drei CO-Valenzschwingungen IR-aktiv sind [10]. Die Gerüstschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_2(\text{NCS})$  sind gegenüber dem freien Liganden nur wenig verschoben und zeigen, dass die Thioamid-Struktur (*P,S*-Koordination) erhalten bleibt. Der spektroskopische Befund wurde durch die Kristallstrukturbestimmung von 4b bestätigt.

In den IR-Spektren der Methylthioamid-Komplexe 5a–5d fallen besonders die (mit Ausnahme von 5d) langwellig verschobenen  $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen auf, die zunächst koordinierten Stickstoff vermuten lassen. Dagegen spricht aber die kurzwellig verschobene  $\nu_1(\text{NCS})$  ("Thioamid B"), die fast im Bereich einer C=N-Doppelbindung liegt [17]. Auch die stark tieffeldverschobenen <sup>1</sup>H-NMR-Signale der *N*-Methylgruppe zeigen anomale Eigenschaften. Die Form der Singulets ist solvensabhängig, und man beobachtet häufig eine Linienverbreiterung. Die eigentlich erwartete Spinkopplung mit dem NH-Proton wird völlig unterdrückt. In vergleichbaren Dithiocarbamat-Komplexen findet man dagegen ein Dublett bei 2.8–3.1 ppm (*J* = 5 Hz) [20,26]. Noch keine Erklärung haben wir für das ungewöhnliche Protonenspektrum der Rheniumkomplexe 5c, 5d, so dass auf die Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet wird.



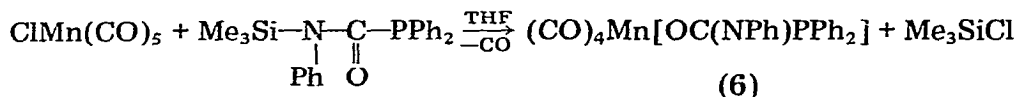
(M = Mn, Re)

4D, 5D

Die immoniumartige Grenzstruktur II wird durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Eine Tieftemperaturmessung ( $-26^\circ\text{C}$ ) von **5b** zeigt eine zunehmende Linienverbreiterung des *N*-Methylsignals, die auf dynamische Prozesse (*E/Z*-Isomerisierung) hindeutet. Besonders überraschend ist der Befund, dass auf der Tieffeldseite des Aromatenbereichs ausser den sehr intensitätsschwachen Carbonylsignalen keine weiteren Resonanzen zu beobachten sind. Eine genaue Analyse der Aromatensignale ergab, dass ein Dublett bei 126–128 ppm übrig bleibt, das der Thiocarbonylgruppe zugeordnet werden könnte. Wahrscheinlich liegt aber das CS-Signal bei tieferem Feld und ist wegen zu geringer Intensität nicht aufgelöst [19].

#### 4. Tetracarbonylkomplexe $(\text{CO})_4\text{MnL}$ mit $L = [\text{OC}(\text{NPh})\text{PPh}_2]^-$ und $[\text{SC}(\text{S})\text{PPh}_2]^-$

Der gelbe Tetracarbonylkomplex **6** ist durch Umsetzung von Pentacarbonylmanganchlorid mit dem silylierten Formamid **1c** in guter Ausbeute zugänglich. Das Silylformamid reagiert bereits bei Raumtemperatur unter starker CO-Entwicklung. **6** ist in polaren organischen Solvenzien leicht löslich und wird säulenchromatographisch gereinigt.



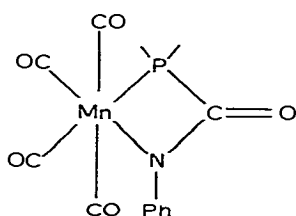
Das IR-Spektrum von **6** (Tab. 5) zeigt im Amidbereich nur eine intensive Absorption, die gegenüber dem silylierten (**1c**) und freien Formamid (**2c**) nur wenig nach höheren Frequenzen verschoben ist. Wir nehmen deshalb an, dass der Ligand *P,N*-koordiniert vorliegt [6]. Setzt man das freie Amid **2c** mit Pentacarbonylmanganhalogeniden um, so entstehen trotz energischer Reaktionsbedingungen (Rückfluss, 8 h) nicht die zu **4a**, **4b** analogen Tricarbonylverbindungen, sondern Tetracarbonylkomplexe mit einzähnig koordiniertem Liganden. Diese Formamid-Komplexe des Typs  $(\text{CO})_4\text{M}(\text{X})\text{L}$  weisen zwei Amid-Gerüstschwingungen im IR-Spektrum bei 1662 und  $1530\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) bzw. 1665 und  $1525\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ) auf.

Der Phosphinodithioformiat-Komplex **7** ist zwar grundsätzlich aus dem silylierten Dithioformiat **1d** zugänglich, die direkte Synthese aus dem Phosphinodithioformiat-Anion [2] hat sich jedoch hier als besser geeignet erwiesen. **7** ist

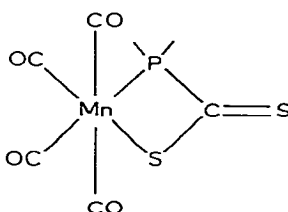
TABELLE 5

IR-GRUPPENFREQUENZEN (fest, KBr; in Klammern: Lösung, CCl<sub>4</sub>) DER KOMPLEXE 6 UND 7  
(in cm<sup>-1</sup>)

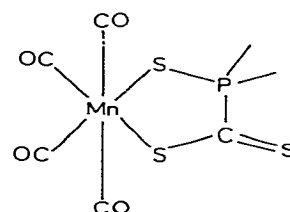
	$\nu(\text{CO})$ (Carbonyl)	$\nu(\text{CO})$ (Amid)	$\nu_a(\text{CS}_2)$	$\nu_s(\text{CS}_2)$
6	2080s 2000vs 1990vs 1955vs	(2095s) (2018vs) (1960s)	1630s	
7	2090s 2014vs 1945vs 1930vs	(2095s) (2018vs) (1968s)	1080s	835w



(6)

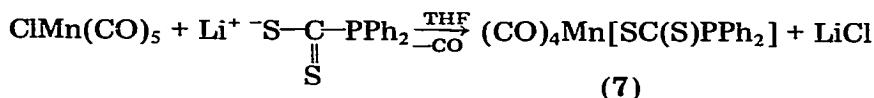


(7)



(8)

auch in trockenem Zustand lichtempfindlich, wobei die Farbe allmählich von violett nach schwarz umschlägt.



(7)

Das IR-Spektrum von 7 zeigt im CS-Valenzschwingungsbereich der frisch vermessenen Substanz zwei Absorptionen bei 1080 und 835 cm<sup>-1</sup>, die mit einer *P,S*-Koordination des Liganden zu vereinbaren sind [2–5]. Bei der isomeren *S,S'*-Koordination wäre eine langwellige Verschiebung der  $\nu_a(\text{CS}_2)$  um etwa 100 cm<sup>-1</sup> zu erwarten. Vermisst man ältere Proben, so nimmt die Intensität der beiden  $\nu(\text{CS}_2)$ -Absorptionen ab, und es erscheinen zwei neue Banden bei 1050–1070 und 870–880 cm<sup>-1</sup>. Diese Absorptionen sind nach Literaturangaben [27] auf die Bildung von Thiophosphorylkomplexen 8 mit fünfgliedrigem Chelatring zurückzuführen. Die gegenüber der freien P=S-Gruppe langwellig verschobene  $\nu(\text{PS})$  ist als Schulter bei 600 cm<sup>-1</sup> zu erkennen.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N<sub>2</sub>-Atmosphäre) durchgeführt. Bei den Versuchen, die absolut wasserfreies Medium erfordern, wurde das Lösungsmittel frisch über Lithiumalanat destilliert. Für die chromatographischen Trennungen verwendeten wir ausgeheiztes

Kieselgel (Merck, 0.06–0.2 mm). Die Metallcarbonylhalogenide wurden aus den Metallcarbonylen nach Literaturmethoden [28,29] dargestellt. Die silylierten Phosphino-(thio)formamide **1a–1c** erhält man durch Insertion von RNCS (R = Ph, Me) und PhNCO in Trimethylsilyl-diphenylphosphin [11] in n-Hexan (Rückfluss, 5 h), die freien Amide **2a–2c** durch Hydrolyse der Silylamide in Methanol (Rückfluss, 30 min) [30].

*Verwendete Messgeräte:* IR: Beckman-Spektralphotometer 4250 und Fourier-Spektrometer IFS 114 C von Bruker. NMR: Spektrometer WP 80 von Bruker ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) und JOËL JNM-PS 100-PFT-Spektrometer mit Nicolet-1080-Rechner ( $^{13}\text{C}$ ). MS: Massenspektrometer MAT 711 A von Varian (70 eV, 200°C Quelltemperatur, Direkteinlass).

*Tetracarbonylmangan-Komplexe 3a, 3b:* Zu einer Lösung von 0.5–1 g (2–4 mmol) des jeweiligen Carbonylhalogenids in 100 ml THF tropft man langsam unter Rühren die äquimolare Menge Silylthioamid **1a, 1b** (in 20 ml THF) zu. Nach vollständiger Umsetzung und Abziehen des Lösungsmittels nimmt man das Rohprodukt in Dichlormethan auf und reinigt es säulenchromatographisch. Durch Abdampfen des Lösungsmittels erhält man aus dem gelben Eluat die Komplexe **3a, 3b**, die aus Tetrachlormethan umkristallisiert werden.

*Tetracarbonylrhenium-Komplexe 3c, 3d:* Analog zu **3a, 3b** werden 0.4–0.6 g (1.1–1.6 mmol) Carbonylrheniumchlorid mit **1a, 1b** umgesetzt. Im Rohprodukt lassen sich IR-spektroskopisch die Tetracarbonyl- und Tricarbonylstufe nachweisen. Wegen der geringen Substanzmengen wurde auf eine chromatographische Trennung verzichtet, die schwerer löslichen Tricarbonylkomplexe wurden mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$  (1/1) abgetrennt. Die gesuchten Komplexe **3c, 3d** werden wie oben aus dem Filtrat isoliert und gereinigt.

*N-Phenyl-tricarbonylkomplexe 4a–4d:* Zu einer Lösung von 0.5–1.5 g (2–7 mmol) Carbonylmetallhalogenid in 80–150 ml THF lässt man die äquimolare Menge des Silylamids **1a** bzw. freien Amids **2a** (in 20 ml THF) zutropfen. Die rote bzw. orange Lösung wird 6–9 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein Gemisch aus Tricarbonyl- und Tetracarbonylstufe. Durch Lösen in Dichlormethan und Zusatz von Petrolether (30–50) lassen sich die Tricarbonylkomplexe **4a–4d** bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallin erhalten.

*N-Methyl-tricarbonylkomplexe 5a–5d:* Zu einer Lösung von 0.3–1.0 g (1.3–4.3 mmol) Pentacarbonylmetallhalogenid in 80–100 ml THF lässt man langsam die äquimolare Menge Thioamid **2b** in 20 ml THF gelöst zutropfen. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt aus Dichlormethan bei  $-30^\circ\text{C}$  (**5a, 5b**) bzw. Raumtemperatur (**5c, 5d**) umkristallisiert.

*N-Phenylformamid-Komplex 6.* Zu einer Lösung von 0.46 g (2 mmol) Pentacarbonylmanganchlorid in 120 ml THF lässt man die äquivalente Menge **1c** in 20 ml THF gelöst langsam zutropfen. Nach ein- bis zweistündiger Reaktion zieht man das Lösungsmittel ab, wobei **6** als gelber Niederschlag ausfällt.

*Dithioformiat-Komplex 7.* Zu einer Lösung von 1.25 g (5.4 mmol) Pentacarbonylmanganchlorid in 80 ml THF tropft man die äquivalente Menge Lithium-(diphenylphosphino)dithioformiat (gewonnen aus 1.2 g (5.4 mmol) Chlordiphenylphosphin durch Reduktion mit überschüssigem Lithium und Umsetzung mit der äquimolaren Menge Kohlendisulfid) langsam zu. Nach beendeter Reak-

TABELLE 6

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE 3a–3d, 4a–4d, 5a–5d, 6 UND 7

Ausgangs- verbindung	Ligand	Temp./Zeit (°C/h)	Produkt	Ausb. (%)	Farbe	Smp. (°C)
BrMn(CO) <sub>5</sub> ClMn(CO) <sub>5</sub> [ClMn(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	1a	40–50/4	3a	52	gelb	125–127
				56		
				48		
BrMn(CO) <sub>5</sub> ClMn(CO) <sub>5</sub>	1b	40–50/4	3b	60	gelb	97–99
				87		
ClRe(CO) <sub>5</sub>	1a	66/4	3c	56	gelb	140–142
ClRe(CO) <sub>5</sub>	1b	66/4	3d	61	gelb	96–98
ClMn(CO) <sub>5</sub>	1a	66/8	3a + 4a <sup>a</sup>	—	—	—
BrMn(CO) <sub>5</sub>	1a	66/8	4b	45	rot	155–158
	2a			65		
ClRe(CO) <sub>5</sub>	1a	66/9	4c	60	orange	198–202
[BrRe(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	1a	66/6	4d	68	orange	205–207
ClMn(CO) <sub>5</sub>	2b	40–50/2	5a	70	orange	148–150
BrMn(CO) <sub>5</sub>	2b	40–50/4	5b	76	orange	158–160
	1b	66/6		58		
ClRe(CO) <sub>5</sub>	2b	66/4	5c	84	gelb	205–208
BrRe(CO) <sub>5</sub>	2b	66/9	5d	79	gelb	210–214
ClMn(CO) <sub>5</sub>	1c	25/2	6	73	gelb	118–120
ClMn(CO) <sub>5</sub>	b	25/10	7	64	violett	—

<sup>a</sup> Gemisch nicht quantitativ trennbar. <sup>b</sup> Li<sup>+</sup> Ph<sub>2</sub>PCS<sub>2</sub><sup>-</sup>.

TABELLE 7

## ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE 3a–3d, 4a–4d, 5a–5d, 6 UND 7 (X = Cl, Br)

Komplex	Analysen (gef. (ber.) (%))					Molmasse, (gef. (ber.))
	C	H	N	S	X	
3a	57.10	3.79	2.77	6.46		485 <sup>a</sup> , 487 <sup>b</sup>
	(56.68)	(3.10)	(2.87)	(6.57)		(487.35)
3b	50.85	3.05	3.24	7.77		409 <sup>a</sup> , 425 <sup>b</sup>
	(50.83)	(3.08)	(3.29)	(7.53)		(425.28)
3c	44.82	2.61	2.24	5.37		619 <sup>b</sup>
	(44.65)	(2.44)	(2.26)	(5.18)		(618.61)
3d	38.77	2.53	2.42	5.97		557 <sup>b</sup>
	(38.84)	(2.35)	(2.51)	(5.76)		(556.54)
4a <sup>c</sup>	—	—	—	—	—	—
4b	48.64	2.95	2.56	6.50	14.69	532 <sup>d</sup>
	(48.91)	(2.98)	(2.59)	(5.93)	(14.79)	(540.25)
4c	41.76	2.42	2.14	6.15	5.98	
	(42.14)	(2.25)	(2.23)	(5.11)	(5.65)	
4d	40.18	2.39	2.13	5.89	12.58	
	(39.35)	(2.40)	(2.08)	(4.77)	(11.90)	
5a	47.05	3.28	3.13	8.00	9.36	443 <sup>d</sup>
	(47.07)	(3.25)	(3.22)	(7.39)	(8.17)	(433.73)
5b	43.09	3.10	2.97	6.52	17.94	498 <sup>d</sup>
	(42.70)	(2.95)	(2.92)	(6.70)	(16.71)	(478.18)
5c	35.95	2.59	2.44	6.75	6.60	
	(36.14)	(2.50)	(2.47)	(5.67)	(6.27)	
5d	33.84	2.44	2.22	5.17	13.47	
	(33.50)	(2.31)	(2.30)	(5.26)	(13.11)	
6	58.40	3.03	2.91			
	(58.61)	(3.20)	(2.97)			
7	48.08	2.17		15.35		
	(47.67)	(2.35)		(14.97)		

<sup>a</sup> Osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Massenspektroskopisch (<sup>55</sup>Mn, <sup>187</sup>Re). <sup>c</sup> S. Tabelle 6, Fussnote a. <sup>d</sup> Osmometrisch in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

tion und Abziehen des Lösungsmittels entsteht ein tiefviolettes Produkt, das säulenchromatographisch (THF) gereinigt wird. Aus dem Eluat erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels und mehrmaligem Waschen des Rückstands mit Petrolether den Komplex 7.

Die präparativen und analytischen Daten aller dargestellten Komplexe sind in Tabelle 6 und 7 zusammengefasst.

### Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. J. Strähle und Herrn Dr. W. Winter für die Röntgenstrukturbestimmungen der Komplexe 4b und 5b, über die an anderer Stelle berichtet wird. Herrn A. Bruns danken wir für die experimentelle Mitarbeit.

### Literatur

- 1 U. Kunze und A. Antoniadis, *J. Organometal. Chem.*, **188** (1980) C21.
- 2 R. Kramolowsky, *Angew. Chem.*, **81** (1969) 182; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8** (1969) 202; J. Kopf, R. Lenck, S.N. Olafsson und R. Kramolowsky, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 811; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 768.
- 3 A.W. Gal, J.W. Gosselink und F.A. Vollenbroek, *J. Organometal. Chem.*, **142** (1977) 357; A.W. Gal und F.H.A. Bolder, *J. Organometal. Chem.*, **142** (1977) 375.
- 4 D.H.M.W. Thewissen und H.L.M. van Gaal, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 69.
- 5 D.H.W.M. Thewissen, *J. Organometal. Chem.*, **188** (1980) 211.
- 6 D.H.M.W. Thewissen, H.P.M.M. Ambrosius, H.L.M. van Gaal und J.J. Steggerda, *J. Organometal. Chem.*, **192** (1980) 101; D.H.M.W. Thewissen, *J. Organometal. Chem.*, **192** (1980) 115.
- 7 R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533.
- 8 E.W. Abel und I.H. Sabherwal, *J. Organometal. Chem.*, **10** (1967) 491.
- 9 E.W. Abel und M.O. Dunster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 98.
- 10 E.W. Abel und I.D.H. Towle, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 253.
- 11 U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456** (1979) 155.
- 12 E.W. Abel und I.H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1105.
- 13 K. Issleib und H. Harzfeld, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 3430; K. Issleib und H. Harzfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **351** (1967) 18.
- 14 W. Walter und E. Schaumann, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 3361; W. Walter, H.W. Lücke und J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1808.
- 15 G. Becker und D. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **459** (1979) 87.
- 16 J.G. Noltes und M.J. Jansen, *J. Organometal. Chem.*, **1** (1964) 346.
- 17 K.A. Jensen und P.H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **20** (1966) 597.
- 18 F.L. Bowden, R. Giles und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 578.
- 19 D.J. Miller und M.R. DuBois, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 4925.
- 20 L. Busetto, A. Palazzi und V. Foliadis, *Inorg. Chim. Acta*, **40** (1980) 147.
- 21 E. Breitmaier, G. Haas und W. Voelter, *Atlas of Carbon-13 NMR Data*, Verlag Heyden and Son, London 1979.
- 22 H.L.M. van Gaal, J.W. Diesveld, F.W. Pijpers und J.G.M. van der Linden, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 3251.
- 23 M. Moll, U. Kunze und A. Antoniadis, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 24 D.H. Harris, M.F. Lappert, J.S. Poland und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 311.
- 25 R.J. Angelici, F. Basolo und A.J. Poe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2215.
- 26 S.R. Finimore, R. Goddard, S.D. Killops, S.A.R. Knox und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1274.
- 27 S. Olafsson, *Dissertation, Universität Hamburg* 1973.
- 28 E.W. Abel und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1501.
- 29 J.C. Hileman, D.H. Huggins und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, **1** (1962) 933.
- 30 J.G. Noltes, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **84** (1965) 782.