

## SYNTHESE UND KOORDINATIONSVERHALTEN AMBIDENTER CHELATLIGANDEN

### II \*. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON CARBONYLMANGAN(I)-KOMPLEXEN MIT ORGANOSUBSTITUIERTEN PHOSPHINO-DITHIOFORMIATEN ODER -THIOFORMAMIDEN ALS WEITERE LIGANDEN

KLAUS GÜNTER STEINHÄUSER, WINFRIED KLEIN und REINHARD KRAMOLOWSKY \*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. Oktober 1980)

#### Summary

$[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  reacts with the potassium diorganylphosphino-dithioformates or -thioformamides  $\text{KS}(\text{X})\text{CPR}_2$  ( $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{NPh}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{Cy}$ ;  $\text{Cy} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ), respectively, to give the monomeric tetracarbonylmanganese(I) complexes  $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{X})\text{CPR}_2\}(\text{CO})_4]$  (Ia–Id), whereas with the thioureas  $\text{R}'_2\text{NC}(\text{S})\text{NPhH}$  ( $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ) dinuclear carbonylthioureidomanganese(I) complexes of the type  $[\{\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNR}'_2](\text{CO})_3\}_2]$  are obtained, in which the thio-anions act as bridging ligands.

In the reactions of the phosphinothioformamides  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{Cy}$ ) with  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  the monomeric bromotricarbonyl(phosphinothioformamid)manganese(I) complexes *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$  (IIIa, IIIb) are formed together with  $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPh}_2\}(\text{CO})_4]$  (Ic) (for  $\text{R} = \text{Ph}$ ) or *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_2\text{H})]$  (for  $\text{R} = \text{Cy}$ ).

The IR, Raman and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the complexes are discussed, in particular in their relation to the bonding mode of the thio-ligands. In accordance with data the thio-anions and neutral phosphinothioformamides in Ia–Id and IIIa, IIIb form four-membered chelate rings bonded via phosphorus and sulfur. For the complexes IIIa, IIIb the spectroscopic results have been verified by an X-ray crystal structure determination of IIIa.

\* Als I. Mitteilung gilt Ref. 16.

## Zusammenfassung

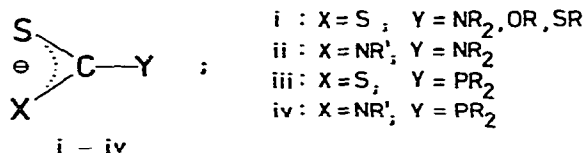
$[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  reagiert mit den Kalium-diorganylphosphino-dithioformiaten bzw. -thioformamiden  $\text{KS}(\text{X})\text{CPR}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{NPh}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ;  $\text{Cy} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ) unter Bildung der monomeren Tetracarbonylmangan(I)-Komplexe  $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{X})\text{CPR}_2\}(\text{CO})_4]$  (Ia–Id), während mit den Thioharnstoffen  $\text{R}'_2\text{NC}(\text{S})\text{NPhH}$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ) zweikernige Carbonylthioureidomangan(I)-Komplexe des Typs  $[\{\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNR}'_2](\text{CO})_3\}_2]$  entstehen, in denen die Thioanionen als Brückenliganden fungieren.

Umsetzungen der Phosphinothioformamide  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) mit  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  liefern die monomeren Bromotricarbonyl(phosphinothioformamid)mangan(I)-Komplexe *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$  (IIIa, IIIb) zusammen mit  $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPh}_2\}(\text{CO})_4]$  (Ic) (bei  $\text{R} = \text{Ph}$ ) oder *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_2\text{H})]$  (bei  $\text{R} = \text{Cy}$ ).

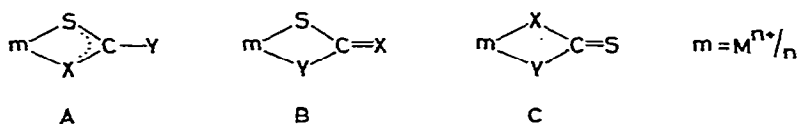
Die IR-, Raman- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen werden eingehend besonders in Bezug auf die Koordinationsweise der Thioliganden, diskutiert. Danach sind in den Komplexen Ia–Id und IIIa, IIIb die Thioanionen bzw. die neutralen Phosphinothioformamide unter Ausbildung von Vierring-Chelaten über Phosphor und Schwefel gebunden. Bei den Komplexen IIIa, IIIb werden die spektroskopischen Ergebnisse durch eine Röntgenstrukturanalyse an IIIa bestätigt.

## Einleitung

Organoelements substituierte Dithioformiat- bzw. Thioformamid-Ionen des Typs  $\text{Y-C}(\text{X})\text{S}^-$  (i–iv), die auch als Pseudo- [1] oder Hetero-Allylsysteme [2] be-



zeichnet werden, enthalten drei konkurrierende Donorfunktionen und sollten daher als Chelatliganden die Vierring-Strukturen A, B oder C ausbilden können.



Die Thio-Anionen  $\text{Y-CS}_2^-$  (i) liefern zahlreiche Vierring-Chelate, in denen sie jedoch, bis auf einen ungeklärten Fall \*, stets über die beiden S-Atome der  $\text{CS}_2$ -Gruppe gebunden sind [4,5]. Auch in den wenigen Komplexen der Thioureide  $\text{R}_2\text{NC}(\text{NR}')\text{S}^-$  (ii) werden Koordinationsweisen entsprechend B oder C

\* McGormick et al. [3] postulieren, dass in den aus Aziridinnickel(II)-Komplexen mit Kohlenstoffdisulfid gebildeten Verbindungen *N,S*-koordinierte Dithiocarbamate vorliegen, ohne dies zwingend zu beweisen.

nicht beobachtet [2,6–14]. Demgegenüber fanden wir, dass die von uns [15,16] und anderen Autoren [17] erhaltenen Phosphinodithioformiate  $R_2PCS_2^-$  (iii) und die Phosphinothioformamide  $R_2PC(NR')S^-$  (iv) [18] in den Komplexen  $[M\{S(X)CPR_2\}_2]$  ( $X = S, NPh$ ;  $M = Ni, Pd, Pt$ ) gegenüber "weichen" Metallzentren als S,P-gebundene Chelatliganden gemäss B fungieren [16,19–21].

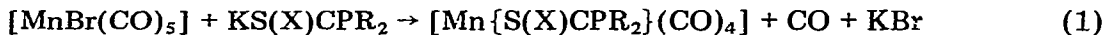
Wir interessierten uns nun für die Koordinationsweise der Thio-Anionen  $R_2PC(X)S^-$  ( $X = S, NPh$ ) (iii, iv) gegenüber Metallen in formal niedrigen Oxidationsstufen, speziell in Carbonylmetallsystemen. Bisher sind nur wenige, meist  $PPh_3$ -substituierte Carbonylkomplexe mit diesen Liganden von Rhodium(I), Iridium(I) und Molybdän(II) bekannt [12,22,23]. In Fortführung früherer Arbeiten [24] untersuchten wir zunächst des Verhalten der Phosphinodithioformiate  $R_2PCS_2^-$  (iii) und der neutralen bzw. deprotonierten Phosphinothioformamide  $R_2PC(S)NPhH$  (iv-H) bzw.  $R_2PC(NPh)S^-$  (iv) gegenüber Bromopentacarbonylmangan(I). Nach Abschluss unserer Untersuchungen erschien eine vorläufige Mitteilung von Kunze et al. [25], in der über zwei der hier beschriebenen Komplexe kurz berichtet wird. Die Synthese der nur unvollständig charakterisierten Verbindungen erfolgte jedoch auf anderem Weg.

## Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

### A. Carbonylmangan(I)-Verbindungen mit den anionischen Thioliganden

$Y-C(X)S^-$  ( $Y = NR'_2$ ;  $X = NPh$ ;  $Y = PR_2$ ;  $X = S, NPh$ ) (ii–iv)

Bei der Reaktion von Bromopentacarbonylmangan(I) mit den Kaliumsalzen  $KS_2CPR_2$  oder  $KS(NPh)CPR_2$  ( $R = Ph, Cy$ ;  $Cy = cyclo-C_6H_{11}$ ) in Tetrahydrofuran (THF) im Molverhältnis 1/1 entstehen gemäss Gl. 1 die unpolaren, monomeren Tetracarbonylmangan(I)-Komplexe  $[Mn\{S(X)CPR_2\}(CO)_4]$  ( $X = S, NPh$ ;  $R = Ph, Cy$ ) (Ia–Id), die nach säulenchromatographischer Reinigung in



- (Ia:  $X = S, R = Ph$ ;  
 Ib:  $X = S, R = Cy$ ;  
 Ic:  $X = NPh, R = Ph$ ;  
 Id:  $X = NPh, R = Cy$ )

Ausbeuten von 30% (Ia, Ib) bzw. 80% (Ic, Id) analysenrein isoliert werden können. Ic wurde auch von Kunze et al. [25] über das Trimethylsilylderivat  $Me_3SiN(Ph)(S)CPh_2$  [26] mit geringerer Ausbeute erhalten.

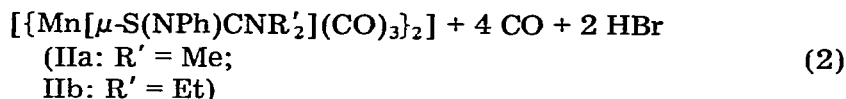
Die orange- bis ockergelben (Ia, Ib) bzw. hellgelben (Ic, Id) Komplexe lösen sich in den gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut. Bei Luftzutritt zersetzen sich diese Lösungen rasch, während die festen Verbindungen begrenzte Zeit luftstabil sind. Bemerkenswerterweise sind die Dithioformiato-Komplexe Ia, Ib deutlich lichtempfindlich. Sowohl die Festsubstanzen als auch besonders die Lösungen zersetzen sich bei Tageslicht zu rotvioletten Produkten, die noch nicht näher untersucht wurden. Daher muss die Darstellung und besonders die Reinigung, die zu erheblichen Ausbeuteverlusten führt, unter weitgehendem Lichtausschluss durchgeführt werden.

Der Befund, dass die in Kohlenstoffdisulfid gelösten Komplexe Ia–Id nicht wie die freien Anionen  $R_2P-C(X)S^-$  ( $X = S, NPh$ ) (iii, iv) bei 35°C mit elementa-

rem Schwefel reagieren, legt eine Koordination der  $R_2P$ -Gruppe an das Mangan(I) nahe. Ihre Bestätigung findet diese Vermutung in den schwingungs- und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen (siehe nächster Abschnitt), die eindeutig zeigen, dass die Thioanionen iii und iv jeweils als Chelatliganden über Phosphor und Schwefel gebunden sind. Dementsprechend kann das in Fig. 1(a) wiedergegebene Strukturmodell für die Komplexe Ia–Id vorgeschlagen werden.

Aus dem Verhalten der Liganden iii und iv gegenüber den  $d^8$ -Metallionen Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II) konnten wir eine Bevorzugung der Vierring-Chelatstruktur B gegenüber "weichen" Zentralatomen ableiten [16,19,20]. Das Auftreten der *S,P*-Koordination auch bei Mangan(I) sowie bei Rhodium(I) und Iridium(I) [2,12–14,22] unterstreicht diese Vorstellung. In diesem Zusammenhang ist auch die Koordinationsweise der Phosphinothioformamionien in dem durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten zweikernigen Molybdän(II)-Komplex  $[ \{ Mo[\mu-S(NMe)CPh_2][S(NMe)CPh_2](CO)_2 \}_2 ] \cdot 4 CH_2Cl_2$  [23] interessant. Hier verbrücken zwei Thioanionen die beiden Zentralatome unter Betätigung aller drei Donorfunktionen. Die beiden anderen Thioliganden sind in Übereinstimmung mit unseren Überlegungen über Phosphor und Schwefel gebunden.

Zu Vergleichszwecken interessierten wir uns auch für Carbonylmangan(I)-Komplexe mit den Thioureiden ii, von denen bisher nur ein Vertreter (IIa) bekannt war, der nach Abel et al. [7] über ein Trimethylstannyl-thioureid dargestellt wurde. Wir fanden, dass man vorteilhaft direkt von den entsprechend substituierten Thioharnstoffen  $R'_2NC(S)NPhH$  (ii-H) ausgehen kann. Diese liefern bei der Reaktion mit Bromopentacarbonylmangan(I) in Aceton bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von 2 CO pro Mangan und von HBr gemäss Gl. 2 in Ausbeuten von 50–60% die orangeroten, nach osmometrischen  $2[MnBr(CO)_5] + 2 R'_2NC(S)NPhH \rightarrow$



Molmassebestimmungen in Dichlormethan zweikernigen Carbonylthioureidomangan(I)-Komplexe  $[ \{ Mn[\mu-S(NPh)CNR'_2](CO)_3 \}_2 ]$  (IIa, IIb). Von Abel et al. [7] wurde für IIa das in Fig. 1(b) wiedergegebene Strukturmodell abgeleitet, bei dem die drei  $C \equiv O$ -Gruppen pro Mangan *fac*-Anordnung und die Thioureido-Brückenliganden *anti*-Stellung aufweisen. Nach den Ergebnissen der IR-spektroskopischen Untersuchungen (siehe nächster Abschnitt) kann dieses Modell auch für IIb angenommen werden.

#### B. Carbonylmangan(I)-Komplexe mit den Neutralliganden $R_2PC(S)NPhH$ (iv-H) bzw. $PCy_2H$

Ausgehend vom Reaktionsverhalten der Thioharnstoffe gegenüber  $[MnBr(CO)_5]$  erschien es aussichtsreich, auch durch Umsetzung der neutralen Phosphinothioformamide  $R_2PC(S)NPhH$  (iv-H) mit Bromopentacarbonylmangan(I) Phosphinothioformamido-Komplexe darzustellen. Tatsächlich bildet sich mit der Phenylverbindung  $Ph_2PC(S)NPhH$  in THF bei Raumtemperatur gemäss Gl. 3 der Tetracarbonylmangan(I)-Komplex  $[Mn\{S(NPh)CPh_2\}(CO)_4]$  (Ic), jedoch nur als Nebenprodukt in 37% Ausbeute.

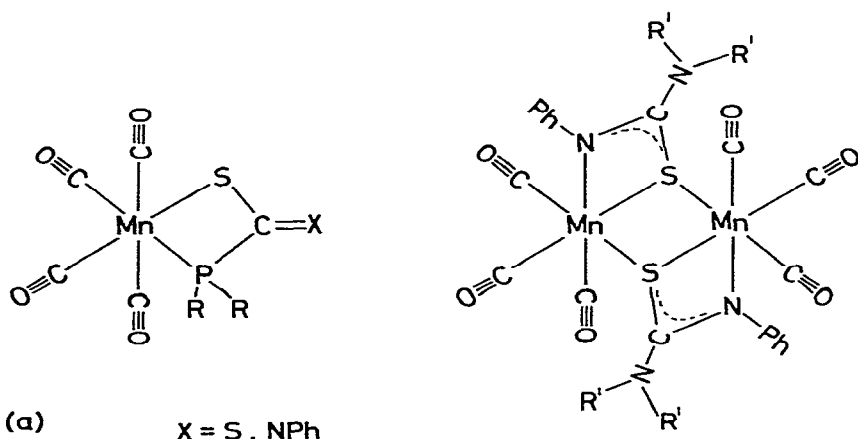
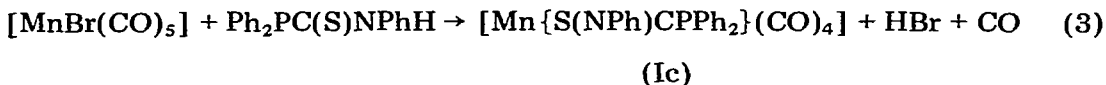


Fig. 1. Strukturmodelle für die Komplexe  $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{X})\text{CPR}_2\}(\text{CO})_4]$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{NPh}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) (Ia–Id) (a) und  $[\{\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNR}'_2](\text{CO})_3\}_2]$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ) (IIa, IIb) (b).



Bei der Reaktion von  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  mit dem Cyclohexylderivat  $\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  wird dagegen Id überhaupt nicht erhalten. Die Hauptprodukte der Umsetzungen der jeweiligen Phosphinothioformamide  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) mit  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  sind vielmehr sowohl bei der Phenyl- als auch bei der Cyclohexylverbindung rote, monomere Bromotricarbonyl(phosphinothioformamid)-mangan(I)-Komplexe des Typs  $\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$  (IIIa, IIIb) mit den Neutralliganden  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$ , die sich entsprechend Gl. 4 unter CO-Abspaltung bei Erhalt der Mn–Br-Bindung bilden und aus der Reaktionsmischung in Ausbeuten von ca. 55% isoliert werden können. In geringerer Aus-



(IIIa:  $\text{R} = \text{Ph}$ ;  
IIIb:  $\text{R} = \text{Cy}$ )

beute wurde IIIa auch von Kunze et al. [25] nach einem anderen Verfahren erhalten. Diese Autoren postulieren *mer*-Anordnung der Carbonylgruppen. Im Gegensatz dazu folgern wir aus den IR-Spektren im  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bereich *fac*-Stellung der  $\text{C}=\text{O}$ -Liganden in IIIa, IIIb. Unsere spektroskopischen Untersuchungen (siehe nächster Abschnitt) zeigen weiterhin, dass in IIIa, IIIb die neutralen Phosphinothioformamide  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  (iv-H) ebenso wie ihre korrespondierenden Anionen (iv) gegenüber Mangan(I) als *S,P*-koordinierte Chelatliganden fungieren. Damit übereinstimmend reagieren die Komplexe IIIa, IIIb, gelöst in Dichlormethan, bei Raumtemperatur nicht mit elementarem Schwefel. Wie aus dem in Fig. 2 wiedergegebenen Strukturmodell ersichtlich ist, weisen die Komplexe IIIa, IIIb bei *fac*-Anordnung der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen keine Symmetrie auf und sind damit im Gegensatz zu den isomeren *mer*-Verbindungen (Symmetrie  $\text{C}_s$  bei Annahme von planarer Umgebung um das N-Atom) potentiell chiral. Dieses Strukturmodell wird durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse an der Verbindung IIIa vollauf bestätigt, über die an anderer Stelle noch ausführlich berichtet wird [27].

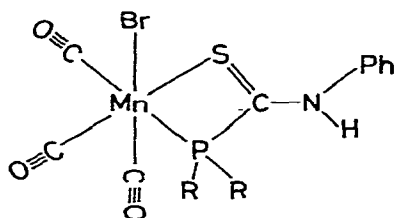
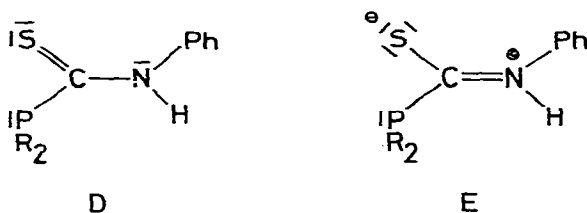


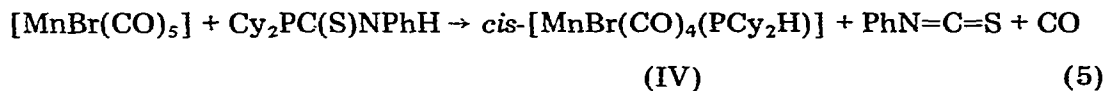
Fig. 2. Strukturmodell für die Komplexe *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{R<sub>2</sub>PC(S)NPhH}] (R = Ph, Cy) (IIIa, IIIb).

Danach kristallisiert IIIa aus Dichlormethan/*n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe *C2/c* mit *a* 2556.0, *b* 1316.0, *c* 1945.0 pm;  $\beta$  132.68°; *Z* = 8. Basierend auf 2570 Reflexen wurde die Struktur nach den üblichen Methoden gelöst und bis zu einem *R*-Wert von 0.059 verfeinert. Die deutlich unterschiedlichen (S)C–N- und N–C(Ph)-Abstände kommen mit 129.8(17) \* bzw. 145.6(12) pm den C–N-Doppel- bzw. Einfachbindungsängen sehr nahe und lassen darauf schliessen, dass bei der *S,P*-Chelatkoordination des neutralen Phosphinothioformamids R<sub>2</sub>PC(S)NPhH der Grenzstruktur E neben D hohes Gewicht zukommt. Damit übereinstimmend liegt der C–S-Abstand mit



168.4(10) pm im Bereich der bei Dithiocarbamato-Komplexen ermittelten Bindungsängen [5]. Auch bei diesen Verbindungen spielt bei Chelatkoordination die Grenzstruktur mit (S)C=N-Doppelbindung eine wichtige Rolle. In den Komplexen mit anionischen Phosphinothioformamido-Chelatliganden, wie *trans*-[Ni{S(NPh)CPCy<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>] (*d*(C–N) 125.9(5) bzw. 143.8(6) pm; *d*(C–S) 175.5(5) pm) [20] und [ {Mo[S(NMe)CPPH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> }<sub>2</sub> ] · 4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [23] werden sehr ähnliche Bindungsängen gefunden.

Überraschenderweise entsteht bei der Umsetzung von [MnBr(CO)<sub>5</sub>] mit der Cyclohexylverbindung Cy<sub>2</sub>PC(S)NPhH ausser IIIb als weiteres Produkt der gelbe Dicyclohexylphosphan-Komplex *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>(PCy<sub>2</sub>H)] (IV), wobei gemäss Gl. 5 Phenylisothiocyanat abgespalten wird. Die in ca. 40% Ausbeute



erhaltene Verbindung IV kann dem von Treichel et al. [28] durch direkte Umsetzung von [MnBr(CO)<sub>5</sub>] mit Diphenylphosphan dargestellten Komplex *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>H)] an die Seite gestellt werden. Dabei ist bemerkenswert, dass bei der Synthese nach Gl. 5 das Monosubstitutionsprodukt IV entsteht,

\* In Klammern: Standardabweichung(en) der letzten Dezimale(n).

während die Reaktion von  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  mit freiem Dicyclohexylphosphan ebenso wie mit freiem Diphenylphosphan [28] Gemische der Mono- und Disubstitutionsprodukte liefert. Die unerwartete Bildung von IV wird auf eine Spaltung des Phosphinothioformamids nach Koordination an das Manganatom zurückgeführt, denn bei Raumtemperatur liegt in einer Lösung von  $\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  kein freies Dicyclohexylphosphan vor, wie deren Luftstabilität anzeigt. Die  $\text{C}-\text{P}(\text{R}_2)$ -Bindung in der (koordinierten) Dicyclohexylverbindung  $\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  ist offensichtlich leichter spaltbar als bei der entsprechenden *P,P*-Diphenylverbindung  $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$ . Dies korreliert mit der Beobachtung eines etwas längeren  $\text{C}-\text{P}(\text{R}_2)$ -Bindungsabstandes des Dicyclohexylphosphinodithioformiats ( $d(\text{C}-\text{P})$  186.1(3) pm) verglichen mit dem des Diphenylphosphinodithioformiats ( $d(\text{C}-\text{P})$  183.4(4) pm) in den Tetraphenylphosphoniumsalzen  $[\text{PPh}_4][\text{S}_2\text{CPR}_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) [29].

## Spektren

### A. Infrarot- und Raman-Spektren

1. *C≡O-Valenzschwingungen.* In Tabelle 1 sind für die Verbindungen Ia–Id, IIa, IIb, IIIa, IIIb und IV die Frequenzlagen der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen und deren Zuordnungen zu den abgeleiteten Schwingungsrassen zusammengestellt. In den Tetracarbonylkomplexen  $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{X})\text{CPR}_2\}(\text{CO})_4]$  (Ia–Id) koordinieren die Thioanionen als Chelatliganden über Phosphor und Schwefel. Gemäss der lokalen Symmetrie  $C_s$  sind demnach 4 IR- und Raman-aktive  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen der Rassen  $3A' + A''$  zu erwarten, die in den IR-Spektren der in Cyclohexan gelösten Verbindungen Ib und Id auch beobachtet werden. Dabei kann aus Intensitätsüberlegungen [30] jeweils die intensivste Bande der asymmetrischen Schwingung der zueinander *trans*-ständigen  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen (Rasse  $A''$ ) zugeordnet werden. In den IR-Spektren von Ia und Ic erscheint die  $A'(2)$ -Schwingung nur als Schulter in der kurzwelligen Flanke der sehr intensiven  $A''$ -Bande. In den Raman-Spektren von Ic und Id (Ia und Ib zersetzen sich im Laserlicht) treten dagegen nur die drei  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden der Rasse  $A'$  auf, obwohl auch die  $A''$ -Schwingung Raman-erlaubt ist. Dieses Verhalten wurde bereits früher bei den Tetracarbonylverbindungen  $[\text{M}(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) [24,31] und  $[\text{M}'(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$  ( $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n = 2, 3$ ) [32] festgestellt. Weiterhin stimmen mit der getroffenen Zuordnung die bei Ic und Id durchgeführten Messungen des Depolarisationsgrades  $\rho$  der Raman-Banden überein (vgl. Tabelle 1). Danach ist die  $A'(1)$ -Bande stark polarisiert, während bei den anderen  $A'$ -Schwingungen die ermittelten Depolarisationsgrade  $\rho$  so hoch liegen, dass sie sich bei Berücksichtigung der Messgenauigkeit kaum bzw. nicht mehr vom Wert für depolarisierte Schwingungen ( $\rho = 3/4$ ) unterscheiden. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, hat die Variation der Gruppe X der Thioanionen  $\text{R}_2\text{PC}(\text{X})\text{S}^-$  (iii, iv) nur geringen Einfluss auf die Frequenzlage der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden in Ia–Id. Dagegen zeigt sich besonders bei den Schwingungen der zueinander *trans*-ständigen  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen ( $A'(1)$  und  $A''$ ) eine deutliche Abhängigkeit vom Rest R, die auf sterische Einflüsse zurückgeführt wird. Aus den  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen wurden bei Ia–Id und einer Reihe weiterer Tetracarbonylmangan(I)-Komplexe  $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CY}')(\text{CO})_4]$  ( $\text{Y}' = \text{Ph}, \text{OR}, \text{NR}_2, \text{P}(\text{S})\text{R}_2$ ) die Cotton–Kraihanzel–Kraftkonstanten [33,34] nach der Methode von Jernigan et al. [35]

TABELLE I

C≡O-VALENZSCHWINGUNGEN DER KOMPLEXE  $[\text{Mn}(\text{S}(\text{X})\text{CPR}_2)(\text{CO})_4]$  (X = S, NPh; R = Ph, Cy) (Ia–Id), *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_2\text{H})]$  (IV),  $[\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNR}_2](\text{CO})_3]$  (R' = Me, Et) (IIa, IIb) UND *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$  (IIIa, IIIb)

Verbindung	Nr.	Methode <sup>d</sup>	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden (in $\text{cm}^{-1}$ ) und deren Zuordnung			
			A'(1)	A'(2)	A''	A'(3)
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{C}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_4]$ $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{C}_2\text{FCy}_2)(\text{CO})_4]$ $[\text{Mn}(\text{S}(\text{NPh})\text{C}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_4]$ <sup>c</sup>	Ia	IR	2084m <sup>b</sup>	2011.5s(sh)	2006.5vs	1966.5s
	Ib	IR	2077.5m	2006.5s	1993.5vs	1966s
	Ic	IR	2082.5m	2010s(sh)	2005vs	1960.5s
	Id	Raman	2084vs(0.19) <sup>d</sup>	2010s(0.78)	—	1960s(0.77)
$[\text{Mn}[\text{s}(\text{NPh})\text{C}_2\text{FCy}_2](\text{CO})_4]$ <i>cis</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_2\text{H})]$	IR	2075m	2003s	1990.5vs	1960s	
	Raman	2075vs(0.13)	2003s(0.67)	—	1959s(0.72)	
$[\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNMe}_2](\text{CO})_3]_2]$ <sup>e</sup> $[\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNET}_2](\text{CO})_3]_2]$	IV	IR	2086.5s	2018.5s	2004.5vs	1952s
	Raman	2088vs(0.12)	2018s(0.55)	—	1953s	
$[\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNMe}_2](\text{CO})_3]_2]$ <sup>e</sup> $[\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNET}_2](\text{CO})_3]_2]$	IIa	IR	2009s	1924vs	1913s(sh)	
	IIb	IR	2008s	1922vs	1910s(sh)	
<i>fac</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$ <sup>f</sup> <i>fac</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$	A(1)	A(1)	A(1)	A(2)	A(3)	
	IIIa	IR	2032s	1959s	1923s	
IIIb	IR	2027s	1951s	1907s		

<sup>a</sup> Verbindungen Ia–Id, IV: gelöst in Cyclohexan; IIa, IIb und IIIa, IIIb: gelöst in Dichlormethan. <sup>b</sup> Bei den Intensitätsangaben bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach; (sh) = Schulter. <sup>c</sup> In Lit. 25:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden bei 2084, 2008, 1965  $\text{cm}^{-1}$  (in n-Hexan). <sup>d</sup> In Klammern: Depolarisationsgrad  $\rho$ . <sup>e</sup> In Lit. 7:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden bei 2013, 1934, 1921  $\text{cm}^{-1}$  (in Cyclohexan). <sup>f</sup> In Lit. 25:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden bei 2038, 1964, 1928  $\text{cm}^{-1}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ ).



berechnet und die daraus abgeleiteten Aussagen mit denen aus  $^{55}\text{Mn}$ -NMR-spektroskopischen Messungen an diesen Verbindungen verglichen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die zusätzlich die *S,P*-Koordination der Thioanionen in Ia–Id und die angegebene Rassenzuordnung bestätigen, wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden [36].

Ähnlich wie bei den Komplexen Ia–Id werden auch bei dem Dicyclohexylphosphan-Komplex *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_2\text{H})]$  (IV) vier  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden beobachtet, die eindeutig die *cis*-Stellung des Phosphan- zum Bromo-Liganden beweisen. Die auf der Grundlage der lokalen Symmetrie  $C_s$  vorgenommene Zuordnung zu den Schwingungsrassen ( $3A' + A''$ ) wurde durch Raman-Messungen gesichert. Auch bei IV tritt die  $A''$ -Schwingung im Raman-Spektrum nicht auf. Die Reihenfolge der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Rassen ist dieselbe wie in den Komplexen Ia–Id und stimmt mit der von Butler et al. [37] an den Komplexen *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{EPh}_3)]$  (E = P, As, Sb) durch  $\text{C}^{18}\text{O}$ -Isotopensubstitution ermittelten überein. Für den Dicyclohexylphosphan-Liganden ist weiterhin die im IR- und Raman-Spektrum (Festsubstanz) zu beobachtende P–H-Valenzschwingung bei  $2342\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch.

Die IR-Spektren der in Dichlormethan gelösten zweikernigen Thioureido-Komplexe  $[\{\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNR}'_2](\text{CO})_3\}_2]$  (IIa, IIb) zeigen im  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bereich drei starke Absorptionen, wobei die längstwellige nur als Schulter erscheint. Die Frequenzlagen sind bei IIa und IIb erwartungsgemäss fast identisch. Mit diesem Schwingungsmuster stimmt das in Fig. 1(b) wiedergegebene, bereits von Abel et al. [7] abgeleitete Strukturmodell überein, für das entsprechend der  $C_i$ -Symmetrie drei IR-aktive  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen der Rasse  $A_u$  zu fordern sind. Auch bei den verwandten Verbindungen  $[\{\text{Mn}[\mu\text{-X}(\text{NPh})\text{CY}](\text{CO})_3\}_2]$  (X = O: Y =  $\text{NMe}_2$ ; X = S: Y = Me) [7,38] wurde aus der Anzahl der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen auf *anti*-Stellung der Brückenliganden geschlossen. Daneben sind ähnliche zweikernige Komplexe bekannt, bei denen aus dem Auftreten von 6  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden (Rassen:  $3A + 3B$ ) auf *syn*-Stellung der Thio-Brückenliganden und *fac*-Stellung der C=O-Gruppen geschlossen wurde (Symmetrie  $C_2$ ). Bei den Komplexen  $[\{\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NMe})\text{CSMe}](\text{CO})_3\}_2]$  [39] und  $[\{\text{Mn}(\text{mbt})(\text{CO})_3\}_2]$  ( $\text{mbt}^-$  = Anion des 2-Mercapto-benzothiazols) [40] konnte dies durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden. Gegen eine *mer*-Anordnung der C=O-Gruppen in IIa, IIb (Symmetrie  $C_{2h}$ ), die ebenfalls zu drei IR-aktiven  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden der Rassen  $A_u + 2B_u$  führen sollte, spricht das gefundene Intensitätsmuster.

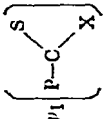
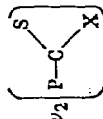
Das Auftreten von jeweils drei intensiven  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden (Rasse A) in den Thioformamid-Komplexen *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$  (IIIa, IIIb) steht mit der *fac*-Anordnung der C=O-Gruppen, die für IIIa durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde, im Einklang. Bei *mer*-Anordnung sollte die höchstfrequente C=O-Valenzschwingung deutlich geringere Intensität aufweisen [7].

**2. Schwingungen der Thioliganden.** In Tabelle 2 sind für die Komplexe Ia–Id, IIa, IIb und IIIa, IIIb charakteristische IR- und Raman-Banden der Thioliganden und deren Zuordnungen zusammengestellt.

In den Verbindungen  $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CPR}_2)(\text{CO})_4]$  (Ia, Ib) sind die Absorptionen bei ca.  $1085$  und ca.  $845\text{ cm}^{-1}$  mit der  $\text{PCS}_2$ -Gruppierung verbunden. Für dieses Vierteilchensystem sind wegen der beinahe gleichen Masse von Phosphor und Schwefel sowie ähnlicher Kraftkonstanten die drei Valenzschwingungen des  $\text{PCS}_2$ -Gerüsts nicht als isolierte C–S- und C–P-Schwingungen zu betrachten,

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE THIOLIGAND-BANDEN UND DEREN ZUORDNUNG IN DEN IR-, (fest/KBr) UND RAMAN-SPEKTREN (Festsubstanz) DER KOMPLEXE  $[\text{Mn}(\text{S}(\text{X})\text{CPh}_2)(\text{CO})_4]$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{NPh}; \text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) (Ia–Id),  $[\{\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNR}'_2](\text{CO})_3\}_2]$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ) (IIa, IIb) UND  $/ac\text{-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$  (IIIa, IIIb) SOWIE DER PHOSPHINOTHIOFORMAMIDE  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$

Verbindung	Nr.	Charakteristische Thioligand-Banden (in $\text{cm}^{-1}$ ) mit Zuordnung						
				$\nu(\text{PCS})$				
		IR	Raman	Hauptkomponente	IR	Raman	IR	Raman
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CPh}_2)(\text{CO})_4]$	Ia	1080 } vs(br) 1090 } m	<sup>a</sup>	$\nu(\text{C}=\text{S})$ (+ $\nu_1(\text{P}-\text{Ph})$ ) <sup>b</sup>	847 } m 838 } m	<sup>a</sup>		
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PCy}_2)(\text{CO})_4]$	Ib	1087vs(br)	1083vs	$\nu(\text{C}=\text{S})$	848m	849s		
$[\text{Mn}[\text{S}(\text{NPh})\text{CPh}_2](\text{CO})_4]$ <sup>c</sup>	Ic	1550vs(br)	1551vs	$\nu(\text{C}=\text{N})$			932 } m 923 } m	928s
$[\text{Mn}[\text{S}(\text{NPh})\text{CCy}_2](\text{CO})_4]$	Id	1559vs(br)	1561vs	$\nu(\text{C}=\text{N})$			937s	939s
$[\{\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNMe}_2](\text{CO})_3\}_2]$	IIa	1579vs(br)	1483m	$\nu(\text{C}=\text{NPh})$	1202s	1104s		786s
$[\{\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNEt}_2](\text{CO})_3\}_2]$	IIb	1570vs(br)	1481m		1260s	1180m		1105m 782s
		$\nu(\text{N}-\text{H})$		Thioamid B		Thioamid C		
		IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
$/ac\text{-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$ <sup>d</sup>	IIIa	3275w	—	1530s	1531vs	1406s(br)		1410vs
$/ac\text{-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$	IIIb	3160m(sh)	—	1530(sh) 1515s	1536m	1393vs(br)		1402vs
$\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$		3301m	3306m	1525s	1531s	1381s		1378s
$\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$		3200s(br)	3202m	1490vs	1501s(br)	1325s(br)		1340s

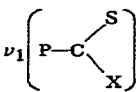
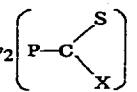
<sup>a</sup> Substanz zersetzt sich im Laserlicht, <sup>b</sup>  $\nu_1(\text{P}-\text{Ph}) =$  substituenteabhängige Phenylschwingung  $q$  (nach Whiffen [58]), <sup>c</sup> In Lit. 25:  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  (IR; fest/KBr), <sup>d</sup> In Lit. 25:  $\delta(\text{N}-\text{H})$  bei  $1602$ ,  $\nu_1(\text{NCS})$  bei  $1411 \text{ cm}^{-1}$  (IR; fest/KBr).

sondern werden besser als  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3(\text{PCS}_2)$  bezeichnet [26]. Wie aus Normalkoordinatenanalysen an den verwandten Vierring-Chelatkomplexen  $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}=\text{S})_2]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) [41] und  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CY})_2]$  ( $\text{Y} = \text{NMe}_2$  [42],  $\text{OMe}$  [43],  $\text{SEt}$  [44]) abgeleitet werden kann, sind weiterhin deutliche Kopplungen mit Ring- und Substituentenschwingungen zu erwarten. Die Zuordnung der beiden charakteristischen Absorptionen in Ia, Ib zu  $\nu_1(\text{PCS}_2)$  und  $\nu_2(\text{PCS}_2)$  erscheint danach gesichert, während die Lage der  $\nu_3(\text{PCS}_2)$  ohne nähere Kenntnis der Kopplungsverhältnisse nicht willkürfrei angegeben werden kann. Die  $\nu_1(\text{PCS}_2)$  verschiebt sich beim Übergang von den Kaliumsalzen  $\text{KS}_2\text{CPR}_2$ , in denen sie hauptsächlich  $\nu_{\text{as}}(\text{SCS})$ -Charakter aufweist, zu den Komplexen Ia, Ib hochfrequent um  $80\text{--}90\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 3). Dies stimmt mit der *S,P*-Chelatkoordination des Phosphinodithioformiato-Liganden überein und zeigt einen hohen Anteil der exocyclischen  $\nu(\text{C}=\text{S})$  an der  $\nu_1(\text{PCS}_2)$  in Ia, Ib an. Für die Zuordnung von  $\nu_1$ ,  $\nu_2(\text{PCS}_2)$  in Ia, Ib spricht weiterhin, dass ihre Frequenzlagen nahe denen der entsprechenden Schwingungen  $\nu(\text{C}=\text{S})$ (exocyclisch) und  $\nu_{\text{as}}(\text{SCS})$ (endocyclisch) in den Trithiocarbonato-Komplexanionen  $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}=\text{S})_2]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) liegen.

Für den Thioformamido-Liganden  $\text{R}_2\text{PC}(\text{NPh})\text{S}^-$  in Ic, Id ist besonders eine im IR- und Raman-Spektrum sehr intensive Bande bei ca.  $1555\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch, deren bemerkenswert hochfrequente Lage auf einen hohen  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Anteil hinweist und somit für die Koordination des Thioanions als Chelatligand über Phosphor und Schwefel spricht. Der hohe  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungsanteil im *S,P*-chelatgebundenen Phosphinothioformamid hat sogar zur Folge, dass diese Bande bei den Komplexen Ic, Id um ca.  $50\text{ cm}^{-1}$  kurzweilig gegenüber der entsprechenden Schwingung der freien Thioformamidionen verschoben ist (vgl. Tabelle 3). Wie Röntgenstrukturanalysen an den Komplexen *trans*-

TABELLE 3

LAGEBEREICHE CHARAKTERISTISCHER GERÜSTSCHWINGUNGEN FÜR *S,P*-KOORDINIERTEN UND FREIE PHOSPHINO-DITHIOFORMIAT- BZW. -THIOFORMAMID-IONEN  $\text{R}_2\text{PC}(\text{X})\text{S}^-$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{NPh}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) (iii, iv)

Verbindung	Lagebereiche charakteristischer Banden (in $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>				
	$\nu_1$ 	Hauptkomponente	$\nu_2$ 	$\nu(\text{PCS})$	Lit.
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CPR}_2)(\text{CO})_4]$ (Ia, Ib)	1080–1087	$\nu(\text{C}=\text{S})$	838–848		
$[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CPPh}_2)\text{LL}']^b$	1082–1094	$\nu(\text{C}=\text{S})$	842–847		[12]
( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ; $\text{L}' = \text{CO}, \text{PPh}_3$ )					
$[\text{M}(\text{S}_2\text{CPR}_2)_2]$	1085–1110	$\nu(\text{C}=\text{S})$	830–855		[16, 19, 21]
( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ )					
$\text{KS}_2\text{CPR}_2$	990–1010	$\nu_{\text{as}}(\text{SCS})$	855–870		[15, 19]
$[\text{Mn}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPR}_2\}(\text{CO})_4]$ (Ic, Id)	1550–1559	$\nu(\text{C}=\text{N})$		923–937	
$[\text{Rh}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPR}_2\}\text{LL}']^b$	1546–1572	$\nu(\text{C}=\text{N})$		928–934	[12, 14]
( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ; $\text{L}' = \text{CO}, \text{CS}, \text{PPh}_3$ )					
$[\text{PtH}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPPh}_2\}(\text{PPh}_3)]^b$	1568	$\nu(\text{C}=\text{N})$		927	[12]
$[\text{M}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPR}_2\}_2]$	1553–1576	$\nu(\text{C}=\text{N})$		920–940	[20]
( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ )					
$\text{KS}(\text{NPh})\text{CPR}_2$	1490–1510	$\nu(\text{C}=\text{N})$		930–942	[20]

<sup>a</sup> Jeweils aus den IR- (fest/KBr) und Raman-Spektren (Festsubstanz). <sup>b</sup> Nur aus den IR-Spektren (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

[Ni{S(NPh)CPCy<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>] [20] und [ $\text{Mo}\{\text{S}(\text{NMe})\text{CPh}_2\}_2(\text{CO})_2$ ]<sub>2</sub>] · 4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [23] zeigen, ist der C=N-Abstand bei *S,P*-Chelatkoordination des Thioformamido-Liganden tatsächlich besonders klein. Die weitere charakteristische Absorption in Ic, Id bei ca. 935 cm<sup>-1</sup> wird versuchsweise einer  $\nu(\text{PCS})$ -Schwingung zugeordnet [21]. In Tabelle 3 werden die  $\nu_1(\text{PCS}_2)$  und  $\nu_2(\text{PCS}_2)$ - bzw.  $\nu(\text{C}=\text{N})$ - und  $\nu(\text{PCS})$ -Frequenzen in Ia, Ib bzw. Ic, Id mit den entsprechenden Daten der Kaliumsalze KS(X)CPR<sub>2</sub> (X = S, NPh) sowie der Komplexe [M{S(X)CPR<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (M = Ni, Pd, Pt) [16,20,21] und [Rh{S(X)CPh<sub>2</sub>}LL'] (L = PPh<sub>3</sub>, L' = CO, PPh<sub>3</sub>) [12–14,22] verglichen. Danach weisen die als Chelatliganden über Phosphor und Schwefel gebundenen Phosphinodithioformiate bzw. -thioformamidionen typische, relativ schmale Frequenzbereiche für  $\nu_1(\text{PCS}_2)$  und  $\nu_2(\text{PCS}_2)$  bzw.  $\nu(\text{C}=\text{N})$  und  $\nu(\text{PCS})$  auf, die zur Identifizierung dieser Koordinationsweise herangezogen werden können.

Für die Thioureido-Liganden in IIa, IIb ist vor allem eine sehr intensive Absorption bei ca. 1575 cm<sup>-1</sup> charakteristisch, die als  $\nu(\text{C}=\text{NR}'_2)$  zugeordnet werden kann [13,45], obwohl in den Thioureidothalliumkomplexen [TlMe<sub>2</sub>{S(NR')CNMe<sub>2</sub>}] (R' = Me, Et) [11] die entsprechende Bande als  $\nu_1(\text{NCS})$  bezeichnet wird. Die weiteren für IIa ohne Zuordnung aufgeführten Frequenzdaten stimmen mit den von Gal et al. bei den Thioureido-Komplexen [RhCl{S(NPh)CNMe<sub>2</sub>}(SCNMe<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] [9] und [Rh{S(NPh)CNMe<sub>2</sub>}LL'] (L = PPh<sub>3</sub>, L' = CO, PPh<sub>3</sub>) [12] angegebenen überein.

Wie aus zahlreichen Untersuchungen hervorgeht, weisen die Schwingungen der Thioamide sehr komplizierte Kopplungsverhältnisse auf [45,46]. Nach Jensen et al. [45] werden daher die charakteristischen Absorptionen empirisch als Thioamid A, B, C... Banden bezeichnet. Auf dieser Grundlage wurden auch bei den Phosphinthioformamiden R<sub>2</sub>PC(S)NPhH, für die in der Literatur keine schwingungsspektroskopischen Ergebnisse vorlagen, typische Banden zugeordnet (vgl. Tabelle 2). Die Thioamid B-Bande dürfte nach ihrer hochfrequenten Lage deutlichen  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Charakter besitzen, auch die Thioamid C-Bande wird wohl hauptsächlich durch C–N-Valenzschwingungen bestimmt. In den Thioformamid-Komplexen  $f\bar{a}c$ -[MnBr(CO)<sub>3</sub>{R<sub>2</sub>PC(S)NPhH}] (IIIa, IIIb) sind die Frequenzlagen der Thioamid B- und C-Bande gegenüber den freien Thioformamiden R<sub>2</sub>PC(S)NPhH kaum verschoben. Dies stimmt mit der *S,P*-Chelatkoordination überein und zeigt an, dass sowohl im freien als auch im koordinierten R<sub>2</sub>PC(S)NPhH-Liganden der Thioimidat-Grenzstruktur E deutliches Gewicht zukommt. Dies wird durch die Röntgenstrukturanalyse an IIIa bestätigt.

### B. <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

In Tabelle 4 sind die aus den {<sup>1</sup>H}-breitbandentkoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren entnommenen chemischen Verschiebungen  $\delta(\text{Komplex})$  für die Komplexe Ia–Id, IIIa, IIIb und IV bzw.  $\delta(\text{Ligand})$  für die Liganden KS(X)CPR<sub>2</sub> (X = S, NPh), R<sub>2</sub>PC(S)NPhH und PCy<sub>2</sub>H sowie die daraus berechneten Koordinationsverschiebungen  $\Delta$  ( $\Delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$ ) zusammengestellt.

Die <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der in THF gelösten Komplexe [Mn{S(X)CPR<sub>2</sub>}(CO)<sub>4</sub>] (Ia–Id) zeigen bei Raumtemperatur nur ein sehr breites Singulett, das bei Temperaturerniedrigung zwar zunehmend schärfer wird, jedoch auch bei 220 K noch eine Halbwertsbreite von  $\Delta\nu_{1/2} = 66\text{--}78$  Hz aufweist. Diese Verbreiterung wird durch die Wechselwirkung des Phosphoratoms mit dem Kernspin

TABELLE 4

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE  $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{X})\text{CPR}_2\}(\text{CO})_4]$  (X = S, NPh; R = Ph, Cy) (Ia-Id), *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$  (IIIa, IIIb) UND *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_2\text{H})]$  (IV) SOWIE DER PHOSPHINOETHIOFORMAMIDE  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  UND DER KALUMSALZE  $\text{KS}(\text{X})\text{CPR}_2$  (X = S, NPh)

Komplex	P-Ligand	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Daten			der Komplexe <sup>a</sup>			der Liganden <sup>d</sup>	
		Temp. (K)	$\delta$ (Komplex) <sup>b</sup> (ppm)	$\Delta\nu_{1/2}$ <sup>c</sup> (Hz)	$\Delta$ <sup>d</sup> (ppm)	$\delta$ (Ligand) <sup>e</sup> (ppm)	$\Delta$ <sup>d</sup> (ppm)	$\delta$ (Ligand) <sup>e</sup> (ppm)	
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CPh}_2)(\text{CO})_4]$ (Ia)	$\text{KS}_2\text{CPh}_2$	300	38.0	220	-5.8	43.8			
		220	37.7	78	-6.1				
$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CPCy}_2)(\text{CO})_4]$ (Ib)	$\text{KS}_2\text{CPCy}_2$	220	54.5	66	-5.5	60.0			
$[\text{Mn}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPh}_2\}(\text{CO})_4]$ (Ic)	$\text{KS}(\text{NPh})\text{CPh}_2$	220	37.5	78	28.3	9.2			
$[\text{Mn}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPCy}_2\}(\text{CO})_4]$ (Id)	$\text{KS}(\text{NPh})\text{CPCy}_2$	220	52.9	73	28.9	24.0			
<i>fac</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$ (IIIa)	$\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$	220	37.3	24	14.1	23.2			
<i>fac</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$ (IIIb)	$\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$	300	53.8	26	13.8	40.0			
		220	53.1	10	13.1				
<i>cis</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_2\text{H})]$ (IV)	$\text{PCy}_2\text{H}$	220	38.0	95	66.3	-28.3			

<sup>a</sup> Jeweils Lösungen in THF. <sup>b</sup> Positives Vorzeichen: Signal liegt bei tieferem Feld als der Standard (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , extern). <sup>c</sup>  $\Delta\nu_{1/2}$  = Halbwertsbreite des  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Signals. <sup>d</sup> Koordinationsverschiebung  $\Delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$ . <sup>e</sup> Bei 300 K. <sup>f</sup>  $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$  352 Hz (aus  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). <sup>g</sup> In Substanz;  $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$  191 Hz; in Lth. <sup>h</sup>  $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$  191 Hz.

( $I = 5/2$ ) und Quadrupolmoment ( $Q = 0.55 \times 10^{-28} \text{ cm}^2$  [47]) des  $^{55}\text{Mn}$ -Atoms verursacht und ist charakteristisch für direkte Mangan—Phosphor-Koordination. Bei Carbonylmangan-Komplexen mit einzähnigen Alkyl- oder Arylphosphanen werden im allgemeinen beträchtliche Koordinationsverschiebungen  $\Delta$  gefunden [36,48] (vgl. auch den  $\Delta$ -Wert für *cis*-[ $\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_2\text{H})$ ]). Dies entspricht der Erwartung, dass das positiverte,  $sp^3$ -hybridisierte P-Atom des koordinierten Phosphans stärker entschirmt ist als im freien Liganden. Demgegenüber zeigen die Phosphinothioformamido-Komplexe Ic, Id nur relativ kleine positive, die Phosphindithioformiato-Komplexe Ia, Ib sogar geringe negative Koordinationsverschiebungen  $\Delta$ . Dies dürfte auf einem "Vierring-Chelat-Effekt" beruhen und die starken Abweichungen der Bindungswinkel um das Phosphoratom von den normalen Tetraederwinkeln sowie damit zusammenhängende elektronische Unterschiede widerspiegeln. Ähnlich kleine positive Koordinationsverschiebungen wurden auch bei Carbonylmangan-Komplexen mit Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), das ebenfalls Vierring-Chelate ausbildet, gefunden [48]. Bei dppm-Chelatkomplexen mit anderen Metallen treten teilweise auch negative  $\Delta$ -Werte auf [49–53].

Auch bei den Phosphinothioformamid-Komplexen *fac*-[ $\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}$ ] (IIIa, IIIb), in denen die Phosphinothioformamide  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  als Chelatliganden über Phosphor und Schwefel gebunden sind, war in Folge der  $C_1$ -Symmetrie und der direkten Mangan—Phosphor-Koordination mit einer signifikanten Verbreiterung des  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals zu rechnen. Bemerkenswerterweise zeigen jedoch die Komplexe IIIa, IIIb bereits bei Raumtemperatur ein relativ scharfes Singulett, dessen Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  bei Abkühlen auf 220 K erwartungsgemäss noch abnimmt. Eine eindeutige Erklärung dieses Befundes steht zur Zeit noch aus. Die geringen positiven Koordinationsverschiebungen  $\Delta$  bei den Komplexen IIIa, IIIb stimmen mit einer Vierring-Chelatstruktur überein.

Das Auftreten eines deutlich verbreiterten Singuletts mit hoher positiver Koordinationsverschiebung  $\Delta$  bei dem Tetracarbonyl(dicyclohexylphosphan)-Komplex *cis*-[ $\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_2\text{H})$ ] (IV) entspricht den Erwartungen. Charakteristisch für das koordinierte Dicyclohexylphosphan ist der Wert der Kopplungskonstante  $^1J(\text{P—H})$ , der in der gleichen Grössenordnung wie bei Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen des Typs  $[\text{MX}_2(\text{PCy}_2\text{H})_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [54,55] liegt. Der deutliche Anstieg der Kopplungskonstante  $^1J(\text{P—H})$  beim Übergang vom freien zum koordinierten Dicyclohexylphosphan kann auf einen erhöhten s-Anteil der P—H-Bindung zurückgeführt werden [54].

## Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas, bei der Synthese und Reinigung der Komplexe  $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CPR}_2)(\text{CO})_4]$  (Ia, Ib) auch unter weitgehendem Ausschluss von Tageslicht, durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren frisch absolutiert und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin—Elmer Gerät Modell 325, die Raman-Spektren mit einem Cary Gerät Typ 82 der Fa. Varian mit Krypton-Laseranregung (Modell 165 der Fa. Spectra-Physics;  $\lambda$  647.1 nm), die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit einem Bruker FT-Gerät Typ WH 90 (Messfrequenz 36.43 MHz;

externer D-Lock) aufgenommen.

Die Ausgangsverbindungen  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  [56],  $\text{KS}_2\text{CPR}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) [16],  $\text{R}'_2\text{NC}(\text{S})\text{NPhH}$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ) [57] und  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) [18] wurden nach den angeführten Literaturangaben dargestellt. Zur Synthese der Kalium-[1-(diorganylphosphino)]-*N*-phenylthioformamide  $\text{KS}(\text{NPh})\text{CPR}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) werden äquimolare Mengen von Diphenylphosphan und Phenylisothiocyanat (für  $\text{R} = \text{Ph}$ ) bzw.  $\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  (für  $\text{R} = \text{Cy}$ ) in THF 12 Std. kräftig mit überschüssigem festem Kaliumhydroxid gerührt. Nach Abtrennen des Kaliumhydroxids und Einengen der Lösung werden die farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Kaliumsalze durch Zugabe von Ether solvatfrei in Ausbeuten von ca. 80% erhalten [20].

### 1. Darstellung der Komplexe $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CPR}_2)(\text{CO})_4]$ ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) (Ia, Ib)

#### Allgemeine Vorschrift

5.0 mmol  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  und 5.1 mmol des jeweiligen Kaliumsalzes  $\text{KS}_2\text{CPR}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) werden in 50 ml THF gelöst und 3 Std. bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Kaliumbromids wird das Lösungsmittel im Hochvakuum bei Raumtemperatur vollkommen abgezogen und der Rückstand mit 400 ml *n*-Hexan erschöpfend extrahiert. Das nach Entfernen des *n*-Hexans erhaltene Rohprodukt wird in 70 ml eines Lösungsmittelgemisches aus *n*-Pentan/Methanol (10/1) gelöst und über eine Kieselgelsäule (Säulenlänge: 10 cm, Kieselgel 60, Fa. Merck) filtriert, wobei das Eluat in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage aufgefangen und bei  $-78^\circ\text{C}$  im Hochvakuum auf ein Volumen von 5–10 ml eingeengt wird. Der ausgefallene Niederschlag wird bei  $-15^\circ\text{C}$  abfiltriert, mit 5 ml kaltem ( $-15^\circ\text{C}$ ) *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

(a) *Tetracarbonyl(diphenylphosphinodithioformiato-S,P)mangan(I)* (Ia). Einwaage: 1.38 g (5.0 mmol)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  und 1.53 g (5.1 mmol)  $\text{KS}_2\text{CPh}_2$ . Ausbeute 685 mg (32%). Orangebraunes Pulver. Schmp.  $65^\circ\text{C}$  (Zers.). Molmasse (kryoskopisch in Benzol), 447. Analyse: Gef.: C, 48.22; H, 2.61; Mn, 12.61; P, 7.16.  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{MnO}_4\text{PS}_2$  (428.31) ber.: C, 47.68; H, 2.35; Mn, 12.83; P, 7.23%.

(b) *Tetracarbonyl(dicyclohexylphosphinodithioformiato-S,P)mangan(I)* (Ib). Einwaage: 1.38 g (5.0 mmol)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  und 1.59 g (5.1 mmol)  $\text{KS}_2\text{CPCy}_2$ . Ausbeute: 595 mg (27%). Ockergelbe Kristalle. Schmp.  $86^\circ\text{C}$  (Zers.). Molmasse (kryoskopisch in Benzol), 459. Analyse: Gef.: C, 46.36; H, 5.20; Mn, 12.33; P, 7.16.  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{MnO}_4\text{PS}_2$  (440.40) ber.: C, 46.37; H, 5.04; Mn, 12.47; P, 7.03%.

### 2. Darstellung der Komplexe $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPR}_2\}(\text{CO})_4]$ ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) (Ic, Id)

(a) *Tetracarbonyl[1-(diphenylphosphino)-*N*-phenylthioformamido-S,P]mangan(I)* (Ic). Methode 1. 1.38 (5.0 mmol)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  und 1.83 g (5.1 mmol)  $\text{KS}(\text{NPh})\text{CPh}_2$  werden in 50 ml THF gelöst und 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Kaliumbromids zieht man das Lösungsmittel im Hochvakuum ab und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch (Säulenlänge: 50 cm; Kieselgel 60; Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether (Sdp.  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ ) 1/2). Nach einem geringen Vorlauf ( $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ) wird die gelbe Hauptfraktion abgetrennt und im Hochvakuum eingedampft. Nach Lösen in Cyclohexan und Überschichten mit *n*-Hexan kristallisieren bei  $-15^\circ\text{C}$  1.83 g (75%) Ic.

Methode 2. Wie in 4. beschrieben, werden 1.38 g (5.0 mmol)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  mit 1.61 g (5.0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  umgesetzt und der Komplex IIIa abgetrennt. Das dabei zurückbleibende Filtrat wird im Hochvakuum eingedampft. Die säulenchromatographische Reinigung (wie bei Methode 1) des erhaltenen Rückstandes ergibt aus der gelben Hauptfraktion nach Umkristallisation aus Cyclohexan/n-Hexan 901 mg (37%) Ic. Gelbe Kristalle. Schmp.  $139^\circ\text{C}$  (Zers.). Molmasse (kryoskopisch in Benzol), 492. Analyse: Gef.: C, 56.03; H, 3.15; Mn, 11.38; N, 2.85; P, 6.32; S, 6.27.  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{MnNO}_4\text{PS}$  (487.36) ber.: C, 56.69; H, 3.10; Mn, 11.27; N, 2.87; P, 6.36; S, 6.58%.

(b) *Tetracarbonyl[1-(dicyclohexylphosphino)-N-phenylthioformamido-S,P]-mangan(I)* (Id). Die Darstellung erfolgt völlig analog 2(a) nach Methode 1. Einwaage: 1.38 g (5.0 mmol)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  und 1.90 g (5.1 mmol)  $\text{KS}(\text{NPh})\text{-CPCy}_2$ . Ausbeute: 2.02 g (81%). Hellgelbe Kristalle. Schmp.  $149^\circ\text{C}$  (Zers.). Molmasse (kryoskopisch in Benzol), 495. Analyse: Gef.: C, 55.22; H, 5.45; Mn, 11.24; N, 2.80; P, 6.16; S, 6.40;  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{MnNO}_4\text{PS}$  (499.44) ber.: C, 55.31; H, 5.45; Mn, 11.00; N, 2.80; P, 6.20; S, 6.42%.

### 3. Darstellung der Komplexe $[\{\text{Mn}[\mu\text{-S}(\text{NPh})\text{CNR}'_2](\text{CO})_3\}_2]$ ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ) (IIa, IIb)

#### Allgemeine Vorschrift

5.0 mmol  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  und 5.0 mmol des jeweiligen Thioharnstoffs  $\text{R}'_2\text{NC}(\text{S})\text{NPhH}$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ) werden in 70 ml Aceton gelöst und bei Raumtemperatur so lange gerührt (ca. 48 Std.), bis dünnschichtchromatographisch (Kieselgel; Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether (Sdp.  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ ) 1/1) kein unumgesetztes  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  mehr nachgewiesen werden kann. Dann wird das Lösungsmittel vollständig im Hochvakuum abgezogen und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel 60; Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether (Sdp.  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ ) 1/2) gereinigt. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/n-Hexan erhält man IIa, IIb in gut ausgebildeten Kristallen.

(a) *Bis*  $\{\mu\text{-}[N,N\text{-dimethyl-}N'\text{-phenylthioureido}]\text{-}N',\mu\text{-S}\}$  *bis*  $[\text{fac-tricarbonylmangan(I)}]$  (IIa). Einwaage: 1.38 g (5.0 mmol)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  und 901 mg (5.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{NPhH}$ . Ausbeute: 971 mg (61%). Orangerote Kristalle. Schmp.  $143^\circ\text{C}$  (Zers.). Molmasse (osmometrisch in Chloroform), 628. Analyse: Gef.: C, 43.29; H, 3.32; Mn, 17.17; N, 8.24; S, 9.62.  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$  (636.48) ber.: C, 45.29; H, 3.48; Mn, 17.26; N, 8.80; S, 10.08%.

(b) *Bis*  $\{\mu\text{-}[N,N\text{-diethyl-}N'\text{-phenylthioureido}]\text{-}N',\mu\text{-S}\}$  *bis*  $[\text{fac-tricarbonylmangan(I)}]$  (IIb). Einwaage: 1.38 g (5.0 mmol)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  und 1,04 g (5.0 mmol)  $\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{NPhH}$ . Ausbeute: 918 mg (53%). Orangerote Kristalle. Schmp.  $118^\circ\text{C}$  (Zers.). Molmasse (osmometrisch in Chloroform), 695. Analyse: Gef.: C, 48.57; H, 4.44; Mn, 15.84; N, 7.98; S, 9.41.  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$  (692.58) ber.: C, 48.56; H, 4.37; Mn, 15.87; N, 8.09; S, 9.26%.

### 4. Darstellung der Komplexe $\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$ ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) (IIIa, IIIb)

#### Allgemeine Vorschrift

5.0 mmol  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  und 5.0 mmol des jeweiligen Phosphinothioformamids  $\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) werden in 50 ml THF gelöst und 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionslösung im Hochvakuum auf ein Volumen von 10 ml eingengt und mit 70 ml Petrolether (Sdp.  $100\text{--}$



110°C) versetzt. Dabei fallen die Komplexe IIIa, IIIb als rotbraune Rohprodukte aus, die abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden. Zur Aufarbeitung der Filtrate siehe 2(a), Methode 2 bzw. 5.

(a) *fac*-Bromotricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-*N*-phenylthioformamid-*S,P*]mangan(I) (IIIa). Einwaage: 1.38 g (5.0 mmol) [MnBr(CO)<sub>5</sub>] und 1.61 g (5.0 mmol) Ph<sub>2</sub>PC(S)NPhH. Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan. Ausbeute: 1.51 g (56%). Hellrote Kristalle. Schmp. 156°C (Zers.). Molmasse (osmometrisch in Dichlormethan), 560. Analyse: Gef.: C, 48.93; H, 3.01; Br, 14.55; Mn, 10.12; N, 2.60; P, 5.68; S, 5.83. C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>BrMnNO<sub>3</sub>PS (540.27) ber.: C, 48.91; H, 2.99; Br, 14.79; Mn, 10.17; N, 2.59; P, 5.73; S, 5.93%.

(b) *fac*-Bromotricarbonyl[1-(dicyclohexylphosphino)-*N*-phenylthioformamid-*S,P*]mangan(I) (IIIb). Einwaage: 1.38 g (5.0 mmol) [MnBr(CO)<sub>5</sub>] und 1.67 g (5.0 mmol) Cy<sub>2</sub>PC(S)NPhH. Umkristallisation aus THF/*n*-Hexan. Ausbeute: 1.46 g (53%). Orangerote Kristalle. Schmp. 162°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 48.13; H, 5.20; Br, 14.15; Mn, 9.70; N, 2.48; P, 5.45; S, 5.45. C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>BrMnNO<sub>3</sub>PS (552.29) ber.: C, 47.84; H, 5.11; Br, 14.47; Mn, 9.95; N, 2.54; P, 5.61; S, 5.80%.

#### 5. Darstellung von *cis*-Bromotetracarbonyl(dicyclohexylphosphan)mangan(I) (IV)

Wie in 4. beschrieben, werden 1.38 g (5.0 mmol) [MnBr(CO)<sub>5</sub>] mit 1.67 g (5.0 mmol) Cy<sub>2</sub>PC(S)NPhH umgesetzt und der Komplex IIIb abgetrennt. Das zurückbleibende Filtrat wird im Hochvakuum eingedampft und der dabei erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60; Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether (Sdp. 100–110°C) 1/2). Die gelbe Hauptfraktion wird aufgefangen und im Hochvakuum eingedampft. Umkristallisation aus Cyclohexan/*n*-Hexan bei –15°C ergibt 912 mg (41%) IV in hellgelben Kristallen. Schmp. 109°C (Zers.). Molmasse (kryoskopisch in Benzol), 446. Analyse: Gef.: C, 42.90; H, 5.28; Br, 17.47; Mn, 12.77; P, 6.71. C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>BrMnO<sub>4</sub>P (445.18) ber.: C, 43.17; H, 5.21; Br, 17.95; Mn, 12.34; P, 6.96%.

#### Dank

Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Rehder und Herrn Dipl.-Phys. K. Paulsen sei für interessante Diskussionen über die NMR-Spektren, Herrn Prof. Dr. E. Weiss für die Gewährung von Messzeit an dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafften Einkristalldiffraktometer herzlich gedankt. Weiterhin danken wir Frau M. Heffter, Frau E. Michaelis und Herrn G. Schulze für die Aufnahme von Spektren sowie Frau A. Lorenz für experimentelle Mitarbeit.

#### Literatur

- 1 T. Inglis, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 35.
- 2 D.H.M.W. Thewissen und H.L.M. van Gaal, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 69.
- 3 B.J. McCormick, R.I. Kaplan und B.P. Stormer, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 699.
- 4 D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.*, 11 (1970) 233; 26 (1979) 301.
- 5 R. Eisenberg, *Progr. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 295.
- 6 J. Boersma und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 1.
- 7 E.W. Abel und M.O. Dunster, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 98.

- 8 H. Alper und A.S.K. Chan, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 225.
- 9 A.W. Gal, A.F.J.M. van der Ploeg, F.A. Vollenbroek und W.P. Bosman, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) 123.
- 10 W.P. Bosman und A.W. Gal, *Cryst. Struct. Commun.*, **5** (1976) 703.
- 11 B. Walther, R. Mahrwald, C. Jahn und W. Klar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **423** (1976) 144.
- 12 A.W. Gal, J.W. Gosselink und F.A. Vollenbroek, *J. Organometal. Chem.*, **142** (1977) 357.
- 13 A.W. Gal und F.H.A. Bolder, *J. Organometal. Chem.*, **142** (1977) 375.
- 14 D.H.M.W. Thewissen, *J. Organometal. Chem.*, **188** (1980) 211.
- 15 R. Kramolowsky, *Angew. Chem.*, **81** (1969) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8** (1969) 202.
- 16 J. Kopf, R. Lenck, S.N. Olafsson und R. Kramolowsky, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 811; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 768.
- 17 O. Dahl, N.C. Gelting und O. Larsen, *Acta Chem. Scand.*, **23** (1969) 3369.
- 18 K. Issleib und G. Harzfeld, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 3430; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **351** (1967) 18.
- 19 R. Lenck, S.N. Olafsson und R. Kramolowsky, Publikation in Vorbereitung.
- 20 W. Klein und R. Kramolowsky, Publikation in Vorbereitung.
- 21 F.G. Moers, D.H.M.W. Thewissen und J.J. Steggerda, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** (1977) 1321.
- 22 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.
- 23 W.P. Bosman, J.H. Noordik, H.P.M.M. Ambrosius und J.A. Cras, *Cryst. Struct. Commun.*, **9** (1980) 7.
- 24 H. Laufen, B. Meyn, K.G. Steinhäuser, D. Vogel und R. Kramolowsky, *J. Organometal. Chem.*, **112** (1976) C34.
- 25 U. Kunze und A. Antoniadis, *J. Organometal. Chem.*, **188** (1980) C21.
- 26 U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456** (1979) 155.
- 27 W. Klein, K.G. Steinhäuser und R. Kramolowsky, Publikation in Vorbereitung.
- 28 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) 145.
- 29 K. von Deuten, W. Klein und R. Kramolowsky, Publikation in Vorbereitung.
- 30 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London-New York-San Francisco, 1975.
- 31 H. Laufen, Dissertation, Universität Hamburg 1975.
- 32 H. Gäbelein und J. Ellermann, *J. Organometal. Chem.*, **156** (1978) 389.
- 33 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 4432; *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 533.
- 34 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 702.
- 35 R.T. Jernigan, R.A. Brown und G.R. Dobson, *J. Coord. Chem.*, **2** (1972) 47.
- 36 K.G. Steinhäuser und R. Kramolowsky, Publikation in Vorbereitung.
- 37 I.S. Butler und H.K. Spendjian, *J. Organometal. Chem.*, **101** (1975) 97.
- 38 E.W. Abel und I.D.H. Towle, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 253.
- 39 St.R. Finnimore, T. Goddard, St.D. Killops, S.R. Knox und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 1247.
- 40 S. Jeannin, Y. Jeannin und G. Lavigne, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **7** (1977) 241.
- 41 A. Cormier, K. Nakamoto, P. Christophliemk und A. Müller, *Spectrochim. Acta A*, **30** (1974) 1059.
- 42 K.A. Jensen, B.M. Dahl, P.H. Nielsen und G. Borch, *Acta Chem. Scand.*, **26** (1972) 2241.
- 43 R. Mattes und G. Pauleichhoff, *Spectrochim. Acta A*, **30** (1974) 379.
- 44 K. Geetharani und D.N. Satyanarayana, *Spectrochim. Acta A*, **30** (1974) 2165.
- 45 K.A. Jensen und P.H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **20** (1966) 597.
- 46 W. Walter und J. Voss in J. Zabicky (Ed.), *The Chemistry of Amides*, aus der Reihe S. Patai (Gen. Ed.), *The Chemistry of Functional Groups*, Wiley-Interscience, London-New York-Sydney, 1970.
- 47 R.G. Kidd und R.J. Goodfellow in R.K. Harris und B.E. Mann (Eds.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London-New York-San Francisco, 1978.
- 48 D.A. Edwards und J. Marshalsea, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) C50.
- 49 J.A. Connor, J.P. Day, E.M. Jones und G.K. McEwen, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 347.
- 50 Ph.E. Garrou, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1435.
- 51 T.G. Appleton, M.A. Bennett und I.B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 439.
- 52 B.J. Brisdon, *J. Organometal. Chem.*, **125** (1977) 225.
- 53 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, **169** (1979) 107.
- 54 M. Goldwhite und A.S. Hirschon, *Transition Metal. Chem.*, **2** (1977) 144.
- 55 M. Sepheirpour und R. Kramolowsky, Publikation in Vorbereitung.
- 56 R.B. King und J.J. Eisch, *Organometal. Synth.*, **1** (1965) 174.
- 57 W. Walter und K.P. Ruess, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 2640.
- 58 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1350.