

SYNTHESE UND KOORDINATIONSVERHALTEN AMBIDENTER CHELATLIGANDEN

III*. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUREN DER CARBONYLMANGAN(I)-KOMPLEXE *fac*-[MnBr(CO)₃{Ph₂PC(S)NPhH}] UND [Mn{S(NPh)CPh₂}(CO)₄]. NEUTRALE PHOSPHINTHIOFORMAMIDE UND DEREN DEPROTONIERTE, ANIONISCHE DERIVATE ALS *S,P*-CHELATLIGANDEN

BERTHOLD JUST, WINFRIED KLEIN, JÜRGEN KOPF, KLAUS GÜNTER STEINHÄUSER UND REINHARD KRAMOLOWSKY *

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

(Eingegangen den 2. Oktober 1981)

Summary

The crystal and molecular structures of the complexes [Mn{S(NPh)CPh₂}(CO)₄] (Ic) and *fac*-[MnBr(CO)₃{Ph₂PC(S)NPhH}] (IIa) have been determined by X-ray diffraction analyses. Ic crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with a 989.3(6), b 1049.7(5), c 1093.0(7) pm, α 91.42(3), β 97.02(4), γ 100.64(4)[°] and $Z = 2$. Crystals of IIa are monoclinic, space group $C2/c$ with a 2446.0(8), b 1316.0(3), c 1945.0(6) pm, β 132.68(2)[°] and $Z = 8$. Based on 3264 (Ic) and 2570 (IIa) reflections the structures have been solved by conventional methods and refined by least-squares methods to R (R_w) values of 0.055 (0.045) (Ic) and 0.059 (0.064) (IIa), respectively.

The phosphinothioformamide anion Ph₂PC(NPh)S⁻ in Ic as well as the protonated neutral phosphinothioformamide Ph₂PC(S)NPhH in IIa coordinate via phosphorus and sulfur forming four-membered, slightly folded chelate rings. On the basis of the C–N, C–P and C–S distances the bonding features of the *S,P*-coordinated phosphino-thioformamide anion and -thioformamide are compared and discussed. The Mn–P bond length in Ic and IIa is 231.6(1) pm. On the other hand the Mn–S distances with 239.8(1) in Ic and 238.1(3) pm in IIa are significantly different.

Zusammenfassung

Die Kristall- und Molekülstrukturen der Carbonylmangan(I)-Komplexe [Mn{S(NPh)CPh₂}(CO)₄] (Ic) und *fac*-[MnBr(CO)₃{Ph₂PC(S)NPhH}] (IIa)

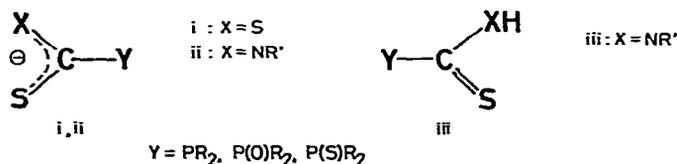
* Für II. Mitteilung siehe Ref. 1.

wurden durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt. Ic kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a 989.3(6), b 1049.7(5), c 1093.0(7) pm, α 91.42(3), β 97.02(4), γ 100.64(4)° und $Z = 2$; IIa monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit a 2446.0(8), b 1316.0(3), c 1945.0(6) pm, β 132.68(2)° und $Z = 8$. Basierend auf 3264 (Ic) bzw. 2570 (IIa) Reflexdaten wurden die Strukturen nach üblichen Methoden gelöst und mit LSQ-Rechnungen bis zu R (R_w)-Faktoren von 0.055 (0.045) (Ic) bzw. 0.059 (0.064) (IIa) verfeinert.

Sowohl das Phosphinothioformamid-Anion $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{NPh})\text{S}^-$ in Ic als auch das protonierte, neutrale Phosphinothioformamid $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$ in IIa koordinieren jeweils über das Phosphor- und Schwefelatom unter Ausbildung von viergliedrigen, leicht gefalteten Chelatringen. Anhand der C–N, C–P und C–S Abstände werden die Bindungsverhältnisse des *S,P*-chelatgebundenen Phosphinothioformamid-Anions und -thioformamids diskutiert und verglichen. Die Mn–P Bindung besitzt in Ic mit 231.6(1) pm die gleiche Länge wie in IIa. Dagegen ist der Mn–S Abstand in Ic mit 239.8(1) pm signifikant verschieden von dem in IIa ($d(\text{Mn}–\text{S})$ 238.1(3) pm).

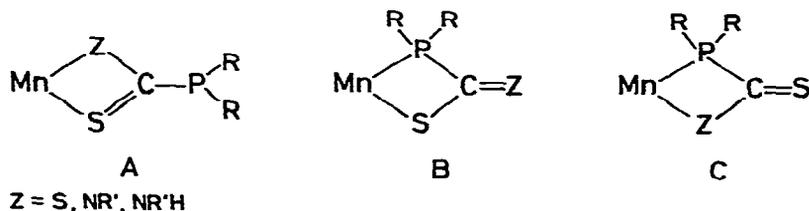
Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Koordinationschemie ambidenter Chelatliganden des Typs $\text{Y}–\text{C}(\text{X})\text{S}^-$ (i, ii) bzw. deren protonierter, neutraler Derivate $\text{Y}–\text{C}(\text{S})\text{NR}'\text{H}$ (iii) fanden wir kürzlich [1], dass Bromopentacarbonyl-



mangan(I) mit den Phosphino-dithioformiat- bzw. -thioformamidionen (i, ii; $\text{Y} = \text{PR}_2$) (als Kaliumsalze) die Tetracarbonylverbindungen $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{X})\text{CPR}_2\}(\text{CO})_4]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{NPh}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$; $\text{Cy} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) (Ia–Id) bildet. Mit den neutralen Phosphinothioformamiden (iii; $\text{Y} = \text{PR}_2$) entstehen als Hauptprodukte die Tricarbonylkomplexe *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{R}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) (IIa, IIb). Wie von Kunze et al. [2] gezeigt wurde, lassen sich I und II auch über die Trimethylsilylderivate $\text{Me}_3\text{SiX}(\text{S})\text{CPR}_2$ erhalten.

In den Komplexen I und II bilden die Thioliganden i, ii bzw. iii Chelat-Vier-
 ringe aus, wobei die drei Strukturmöglichkeiten A–C zu diskutieren sind:



Bei den Phosphinothioformamid-Komplexen II war allein aus spektroskopischen Daten die Koordinationsweise nicht eindeutig festzulegen. Daher führten

wir an der Verbindung *fac*-[MnBr(CO)₃{Ph₂PC(S)NPhH}] (IIa) eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durch, welche die erste Kristallstrukturbestimmung eines Komplexes mit koordiniertem, neutralem Phosphinothioformamid darstellt. Einige Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an IIa wurden schon in Ref. 1 mitgeteilt.

Zum direkten Vergleich der Bindungsverhältnisse eines neutralen Phosphinothioformamids (iii; Y = PR₂) mit denen seines durch Deprotonierung gebildeten Phosphinothioformamid-Anions (ii; Y = PR₂), die jeweils gegenüber dem gleichen Metallzentrum als Chelatliganden fungieren, bestimmten wir weiterhin die Kristall- und Molekülstruktur des Phosphinothioformamido-Komplexes [Mn{S(NPh)CPh₂} (CO)₄] (Ic). Als einzige weitere Strukturbestimmung an Phosphinothioformamido-Komplexen ist bisher die Röntgenstrukturanalyse des zweikernigen Carbonylmolybdän-Komplexes [{Mo[μ-S(NMe)CPh₂][S(NMe)-CPh₂(CO)₂]₂] beschrieben [3].

Experimentelles

Die Komplexe [Mn{S(NPh)CPh₂} (CO)₄] (Ic) und *fac*-[MnBr(CO)₃{Ph₂PC(S)NPhH}] (IIa) wurden gemäss Ref. 1 dargestellt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form gelber Prismen (Ic) bzw. roter Nadeln (IIa) konnten durch Umkristallisation aus Cyclohexan/n-Hexan bei -15°C (Ic) bzw. Dichlormethan/n-Hexan (IIa) erhalten werden.

Unter Verwendung von monochromatisierter (Graphit-Monochromator) Mo-K_α-Strahlung (λ 70.926 pm) wurden auf einem automatischen Einkristall-Vierkreis-Diffraktometer der Fa. Syntex Typ P2, die folgenden Gitterkonstanten und anderen Kristalldaten ermittelt (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimale):

[Mn{S(NPh)CPh₂} (CO)₄] (Ic), C₂₃H₁₅MnNO₄PS (487.36). Triklin, $P\bar{1}$, a 989.3(6), b 1049.7(5), c 1093.0(7) pm, α 91.42(3), β 97.02(4), γ 100.64(4)°, V 1105.89 × 10⁶ pm³, $Z = 2$, $d(\text{rönt.})$ 1.46 g cm⁻³, $F(000)$ 496, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 7.30 cm⁻¹.

fac-[MnBr(CO)₃{Ph₂PC(S)NPhH}] (IIa), C₂₂H₁₆BrMnNO₃PS (540.27). Monoklin, $C2/c$, a 2446.0(8) *, b 1316.0(3), c 1945.0(6) pm, β 132.68(2)°, V 4602.65 × 10⁶ pm³. $Z = 8$; $d(\text{rönt.})$ 1.56 g cm⁻³, $F(000)$ 2160, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 24.03 cm⁻¹.

Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurden Kristalle mit den Abmessungen 0.4 × 0.3 × 0.1 mm (Ic) bzw. 0.7 × 0.2 × 0.1 mm (IIa) auf dem oben genannten Diffraktometer jeweils bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\theta = 25^\circ$ ($\theta/2\theta$ -Scantechnik, Mo-K_α-Strahlung) vermessen und so insgesamt die Intensitäten von 3927 (Ic) bzw. 3985 (IIa) Reflexen erhalten. Bei der Umwandlung in symmetrieunabhängige Strukturamplituden wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen vorgenommen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt ($\mu R = 0.11$ (Ic) bzw. 0.24 (IIa)). Für die nachfolgenden Rechnungen wurden 3270 (Ic) bzw. 2609 (IIa) signifikante Strukturamplituden mit $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ verwendet. Bei den abschliessenden Rechnungen

* In Ref. 1 wurde versehentlich für a 2556.0 pm angegeben.

TABELLE 1

FRAKTIONELLE ATOMKOORDINATEN DES KOMPLEXES $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPPh}_2\}(\text{CO})_4]\text{Ic}$

(in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimale)

Atom	x	y	z
Mn	0.2752(1)	0.6785(1)	0.3875(1)
S	0.2079(1)	0.8841(1)	0.3528(1)
P	0.3955(1)	0.7723(1)	0.2333(1)
O(1)	0.5003(4)	0.8252(3)	0.5744(3)
O(2)	0.3834(4)	0.4332(3)	0.3951(4)
O(3)	0.0988(4)	0.6154(4)	0.5869(4)
O(4)	0.0265(3)	0.5728(3)	0.2030(3)
N	0.2966(3)	0.9831(3)	0.1337(3)
C	0.2982(4)	0.9057(4)	0.2235(4)
C(1)	0.4166(5)	0.7680(4)	0.5023(4)
C(2)	0.3407(4)	0.5285(5)	0.3923(4)
C(3)	0.1667(5)	0.6394(5)	0.5093(5)
C(4)	0.1228(5)	0.6115(4)	0.2705(5)
C(11)	0.3895(4)	0.6956(4)	0.0832(4)
C(12)	0.4550(5)	0.7627(5)	-0.0098(5)
C(13)	0.4493(6)	0.7044(5)	-0.1232(5)
C(14)	0.3794(6)	0.5783(5)	-0.1519(5)
C(15)	0.3157(5)	0.5102(5)	-0.0607(5)
C(16)	0.3215(5)	0.5673(4)	0.0538(5)
C(21)	0.5761(4)	0.8489(4)	0.2761(4)
C(22)	0.6262(5)	0.9781(5)	0.2553(5)
C(23)	0.7635(5)	1.0338(6)	0.2894(6)
C(24)	0.8531(6)	0.9610(6)	0.3435(6)
C(25)	0.8066(6)	0.8331(7)	0.3653(6)
C(26)	0.6690(5)	0.7761(6)	0.3320(6)
C(31)	0.2116(4)	1.0798(4)	0.1259(4)
C(32)	0.1844(5)	1.1515(5)	0.2216(5)
C(33)	0.0994(6)	1.2432(5)	0.2027(6)
C(34)	0.0409(6)	1.2611(5)	0.0846(7)
C(35)	0.0714(6)	1.1916(5)	-0.0099(7)
C(36)	0.1569(5)	1.1015(5)	0.0056(5)
H(12)	0.514(5)	0.842(5)	0.022(4)
H(13)	0.505(5)	0.734(5)	-0.178(4)
H(14)	0.382(4)	0.528(4)	-0.233(4)
H(15)	0.276(5)	0.428(5)	-0.082(5)
H(16)	0.271(5)	0.529(4)	0.113(4)
H(22)	0.570(4)	1.019(4)	0.228(4)
H(23)	0.794(6)	1.130(6)	0.287(6)
H(24)	0.954(5)	1.000(4)	0.380(4)
H(25)	0.874(6)	0.784(5)	0.392(6)
H(26)	0.637(5)	0.697(5)	0.333(5)
H(32)	0.215(4)	1.149(4)	0.294(4)
H(33)	0.081(4)	1.294(4)	0.269(4)
H(34)	-0.024(5)	1.329(4)	0.081(4)
H(35)	0.033(5)	1.190(5)	-0.081(5)
H(36)	0.176(4)	1.041(4)	-0.066(4)

für Ic und IIa erwies es sich als zweckmässig, 6 (bei Ic) bzw. 39 (bei IIa) Reflexe nicht zu berücksichtigen, da sie Sekundäremission zeigten bzw. offensichtlich fehlgemessen waren.

TABELLE 2

FRAKTIONELLE ATOMKOORDINATEN DES KOMPLEXES $fac-[MnBr(CO)_3\{Ph_2PC(S)NPhH\}]$ (IIa)
(In Klammern: Standardabweichung(en) der letzten Dezimale(n))

Atom	x	y	z
Mn	0.2790(1)	-0.0019(1)	0.0995(1)
Br	0.2367(0)	0.1423(1)	0.1422(1)
S	0.1702(1)	-0.0896(2)	0.0435(1)
P	0.3107(1)	-0.0963(2)	0.2226(1)
O(1)	0.3259(5)	-0.1664(6)	0.0470(6)
O(2)	0.4197(4)	0.1062(7)	0.1945(6)
O(3)	0.2068(5)	0.1112(7)	-0.0756(6)
N	0.1822(3)	-0.1509(6)	0.1866(5)
C	0.2109(4)	-0.1216(6)	0.1531(5)
C(1)	0.3064(5)	-0.1036(8)	0.0670(6)
C(2)	0.3651(5)	0.0649(8)	0.1585(7)
C(3)	0.2333(6)	0.0668(9)	-0.0103(7)
C(11)	0.3542(4)	-0.0531(5)	0.3385(5)
C(12)	0.3631(5)	-0.1174(7)	0.4018(6)
C(13)	0.3948(6)	-0.0829(8)	0.4892(7)
C(14)	0.4221(5)	0.0151(8)	0.5176(7)
C(15)	0.4145(6)	0.0778(8)	0.4551(7)
C(16)	0.3813(5)	0.0432(8)	0.3677(7)
C(21)	0.3514(4)	-0.2211(6)	0.2434(5)
C(22)	0.3122(7)	-0.3115(8)	0.2111(7)
C(23)	0.3464(10)	-0.4017(9)	0.2281(11)
C(24)	0.4210(10)	-0.4043(10)	0.2737(10)
C(25)	0.4613(8)	-0.3149(12)	0.3073(9)
C(26)	0.4259(5)	-0.2239(9)	0.2891(8)
C(31)	0.1058(4)	-0.1568(6)	0.1459(5)
C(32)	0.0458(4)	-0.1299(8)	0.0528(6)
C(33)	-0.0249(5)	-0.1353(8)	0.0218(7)
C(34)	-0.0352(5)	-0.1622(8)	0.0787(7)
C(35)	0.0242(5)	-0.1918(9)	0.1687(7)
C(36)	0.0961(5)	-0.1885(7)	0.2037(6)
H	0.207(4)	-0.181(6)	0.237(5)
H(12)	0.350(3)	-0.185(5)	0.388(4)
H(13)	0.397(4)	-0.140(6)	0.523(5)
H(14)	0.448(7)	0.031(10)	0.581(9)
H(15)	0.436(4)	0.129(6)	0.476(6)
H(16)	0.377(3)	0.077(5)	0.337(4)
H(22)	0.269(5)	-0.314(7)	0.192(6)
H(23)	0.313(9)	-0.462(13)	0.203(11)
H(24)	0.445(5)	-0.467(7)	0.285(6)
H(25)	0.502(8)	-0.320(12)	0.326(10)
H(26)	0.445(4)	-0.167(5)	0.305(5)
H(32)	0.051(4)	-0.106(6)	0.011(5)
H(33)	-0.061(5)	-0.103(7)	-0.034(7)
H(34)	-0.080(6)	-0.169(8)	0.064(7)
H(35)	0.023(5)	-0.214(7)	0.209(6)
H(36)	0.146(7)	-0.206(10)	0.282(9)

Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Sämtliche Rechnungen wurden, soweit nicht anders vermerkt, mit dem Programmsystem SHELX 77 [4] auf der Grossrechenanlage Telefunken TR 440 des Rechenzentrums der Universität Hamburg durchgeführt.

Bei der Verbindung Ic konnte mit Hilfe von direkten Methoden (Programm-

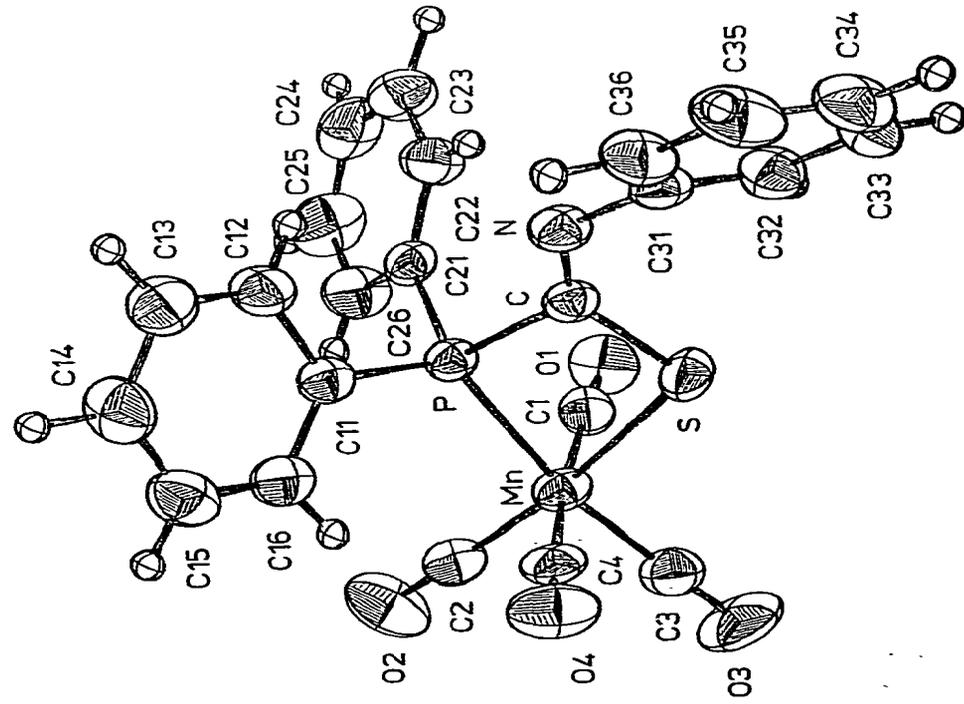


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes $[Mn\{S(NPh)CPh_2\}(CO)_4]$ (Ic).

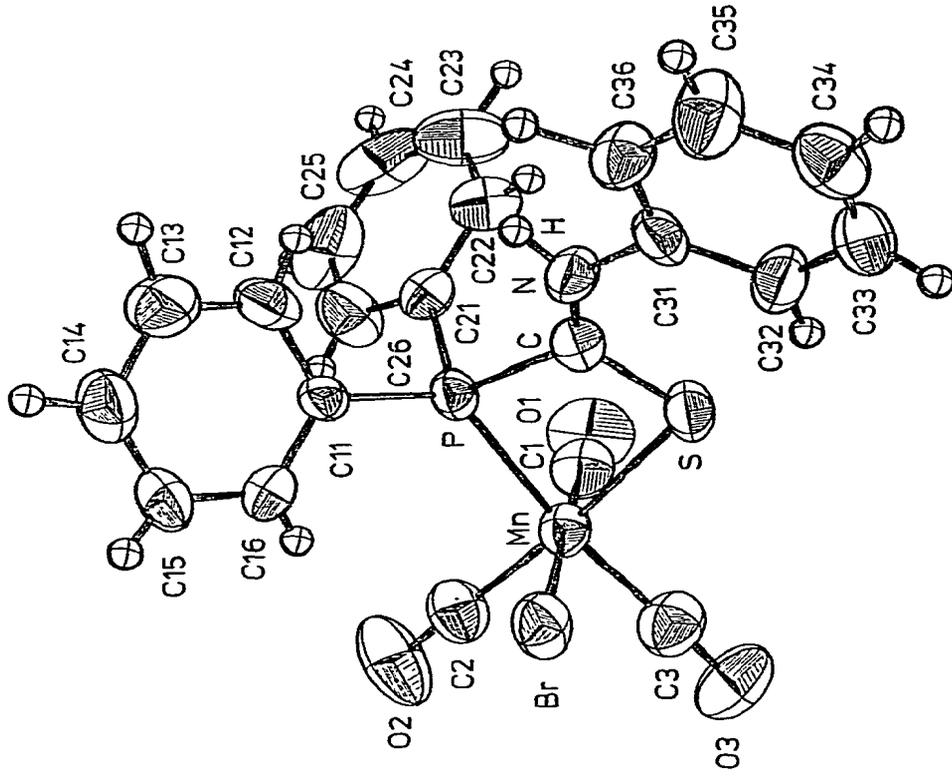


Fig. 2. Molekülstruktur des Komplexes $fac-[MnBr(CO)_3(Ph_2PC(S)NPhH)]$ (IIa).

system MULTAN 78 [5]) die Lage des Mangan-Atoms erhalten werden. Bei IIa liess sich das Brom-Atom nach der Schweratommethode aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese lokalisieren. Nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (in pm) UND BINDUNGSWINKEL (in °) IN DEN KOMPLEXEN [Mn{S(NPh)CPPh₂} (CO)₄] (Ic) UND *fac*-[MnBr(CO)₃{Ph₂PC(S)NPhH}] (IIa) (In Klammern: Standardabweichung(en) der letzten Dezimale(n))

<i>Koordination um das Mangan-Atom</i>					
Bindung	Ic	IIa	Bindung	Ic	IIa
Mn—P	231.6(1)	231.5(3)	Mn—C(1)	185.5(4)	179.1(13)
Mn—S	239.8(1)	238.1(3)	Mn—C(2)	181.0(5)	180.3(11)
Mn—Br	—	255.7(2)	Mn—C(3)	181.9(5)	184.1(12)
			Mn—C(4)	186.9(4)	—
Winkel	Ic	IIa	Winkel	Ic	IIa
S—Mn—P	72.9(0)	72.5(1)	C(1)—Mn—C(2)	94.6(2)	92.0(6)
P—Mn—C(1)	88.3(2)	91.2(4)	C(1)—Mn—C(3)	90.1(2)	92.1(6)
P—Mn—C(2)	97.9(2)	100.1(4)	C(1)—Mn—C(4)	171.5(2)	—
P—Mn—C(3)	167.0(2)	167.7(4)	C(2)—Mn—C(3)	95.0(2)	91.6(5)
P—Mn—C(4)	90.3(2)	—	C(2)—Mn—C(4)	93.9(2)	—
S—Mn—C(1)	86.3(2)	92.6(4)	C(3)—Mn—C(4)	89.4(2)	—
S—Mn—C(2)	170.8(2)	171.4(5)	Br—Mn—C(1)	—	178.6(3)
S—Mn—C(3)	94.2(2)	95.5(4)	Br—Mn—C(2)	—	89.2(4)
S—Mn—C(4)	85.3(1)	—	Br—Mn—C(3)	—	87.2(5)
P—Mn—Br	—	89.3(1)			
S—Mn—Br	—	86.3(1)			
<i>Carbonyl-Liganden</i>					
Bindung	Ic	IIa	Winkel	Ic	IIa
C(1)—O(1)	114.1(5)	114.6(18)	Mn—C(1)—O(1)	177.6(5)	177.5(12)
C(2)—O(2)	115.5(6)	114.0(14)	Mn—C(2)—O(2)	179.5(4)	178.4(14)
C(3)—O(3)	114.9(7)	112.2(16)	Mn—C(3)—O(3)	179.5(4)	177.9(9)
C(4)—O(4)	113.5(5)	—	Mn—C(4)—O(4)	176.8(5)	—
<i>Thioligand</i>					
Bindung	Ic	IIa	Bindung	Ic	IIa
P—C	183.9(4)	185.1(9)	P—C(11)	179.9(4)	181.1(9)
S—C	176.0(5)	168.4(10)	P—C(21)	181.7(4)	181.8(9)
N—C	129.0(5)	129.8(17)	N—C(31)	143.0(6)	145.6(12)
N—H	—	82.0(81)			
Winkel	Ic	IIa	Winkel	Ic	IIa
S—C—P	102.2(2)	103.6(6)	C—N—C(31)	121.9(4)	132.5(7)
S—C—N	133.5(3)	130.7(5)	N—C(31)—C(32)	126.3(4)	121.6(11)
P—C—N	124.1(3)	125.6(5)	N—C(31)—C(36)	114.4(4)	116.4(7)
C—P—C(11)	110.5(2)	109.6(5)	P—C(11)—C(12)	120.9(3)	121.4(6)
C—P—C(21)	105.6(2)	104.6(4)	P—C(11)—C(16)	122.1(3)	121.4(9)
C(11)—P—C(21)	104.9(2)	103.6(4)	P—C(21)—C(22)	122.6(3)	124.8(8)
Mn—P—C	92.1(1)	89.4(3)	P—C(21)—C(26)	119.3(3)	116.8(7)
Mn—S—C	91.5(1)	91.4(3)			
Mn—P—C(11)	123.9(1)	128.4(3)			
Mn—P—C(21)	117.6(1)	117.6(4)			

lieferten sowohl bei Ic als auch bei Iia die Lagen aller übrigen Atome. Verfeinerungsrechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome ausser den Wasserstoff-Atomen, die isotrop verfeinert wurden, führten zu abschliessenden $R(R_w)$ -Faktoren* von 0.055 (0.045) bezogen auf 3264 Reflexdaten für Ic bzw. 0.059 (0.064) für 2570 Reflexe bei Iia.

Die endgültigen Atomkoordinaten sind in den Tabellen 1 (für Ic) und 2 (für Iia) aufgeführt. Abschliessende F_o/F_c -Listen sowie Tabellen der Temperaturfaktoren können von den Autoren angefordert werden.

Die mit dem Programm ORTEP II [6] erhaltenen Fig. 1 und 2 zeigen perspektivische Darstellungen der Molekülstrukturen von Ic bzw. Iia sowie das verwendete Numerierungsschema der Atome. Die in den Zeichnungen nicht nummerierten H-Atome H(i2)–H(i6) ($i = 1–3$) sind jeweils an den entsprechenden C-Atomen C(i2)–C(i6) gebunden. In der Tabelle 3 sind wichtige Atomabstände und Bindungswinkel für Ic und Iia zusammengestellt.

Resultate und Diskussion

Die Kristallstrukturen der Verbindungen $[\text{Mn}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPh}_2\}(\text{CO})_4]$ (Ic) und *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}\}]$ (Iia) sind jeweils aus diskreten Molekülen aufgebaut.

Allgemeine Beschreibung der Molekülstrukturen

Sowohl im Komplex Ic als auch in Iia koordiniert das Phosphinothioformamid-Anion $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{NPh})\text{S}^-$ bzw. das neutrale Phosphinothioformamid $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPhH}$ jeweils über das Phosphor- und Schwefelatom unter Ausbildung eines Chelat-Vierringes. Beim Tricarbonylkomplex Iia weisen die drei $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen faciale Anordnung auf, wie dies für die gelöste Substanz bereits aus dem Infrarot-Spektrum im $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bereich gefolgert wurde. Das Koordinationspolyeder um das Mangan-Atom lässt sich bei Ic und Iia erwartungsgemäss als verzerrtes Oktaeder beschreiben. Die stärksten Verzerrungen sind dabei durch den aus der Bildung des Chelat-Vierringes resultierenden relativ kleinen Winkel S–Mn–P (siehe unten) und damit im Zusammenhang stehende deutliche Abweichungen von 90 bzw. 180° bei den Winkeln P–Mn–C(2) und S–Mn–C(3) bzw. P–Mn–C(3) und S–Mn–C(2) bedingt. Die wohl dem Ausgleich der Verzerrung durch den Winkel S–Mn–P dienende Öffnung des Winkels C(2)–Mn–C(3) ist bei Ic stärker als bei Iia ausgeprägt. Weiterhin weicht bei Ic der Winkel C(1)–Mn–C(4) der zueinander *trans*-ständigen $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen deutlich von 180° ab. Sowohl im Komplex Ic als auch in Iia sind die Mn– $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen weitgehend linear angeordnet, wie der Mittelwert der Winkel Mn–C–O von 178.4 ± 1.6 (Ic) bzw. $177.9 \pm 0.5^\circ$ (Iia) anzeigt.

Die im Komplex Ic verwirklichte Koordination des Phosphinothioformamid-Anions $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{NPh})\text{S}^-$ als Chelatligand entsprechend der Möglichkeit B wird offensichtlich ganz allgemein gegenüber "weichen" Metallzentren ausgebildet. Auch in den d^8 -Metallkomplexen $[\text{M}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPR}_2\}_2]$ (M = Ni, Pd, Pt; R = Ph,

* $R = \sum_{hkl} \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$; $R_w = (\sum w(\|F_o\| - \|F_c\|)^2 / \sum w\|F_o\|^2)^{1/2}$; $w = 1/\sigma^2(F_o)$.

Cy) [7] und $[M'\{S(NPh)CPh_2\}LL']$ ($M' = Rh, Ir$; $L = PPh_3$; $L' = CO, CS, PPh_3$) [8–10] sowie in den Carbonylkomplexen $[\{Mo[\mu-S(NR')CPh_2][S(NR')CPh_2](CO)_2\}_2]$ ($R' = Me, Ph$) [3,11] und $[M''(\eta-C_5H_5)\{S(NR')CPh_2\}(CO)_2]$ ($M'' = Mo, W$) [12] wird diese Koordinationsweise gefunden. Dies stimmt mit Erwartungen überein, die sich aus der Anwendung des "Konzepts der harten und weichen Säuren und Basen" [13] herleiten.

Mit der bei IIa aufgefundenen Koordination des neutralen Phosphinothioformamids über das Phosphor- und Schwefelatom als Chelatligand gemäss Möglichkeit B ist erstmals eine Chelatfunktion des $R_2PC(S)NR'H$ -Liganden eindeutig nachgewiesen. Bisher war nur die einzähnige Koordination über das Phosphoratom als tertiäres Phosphan sicher belegt [12]. Zwar wurde bei den Komplexen $[MoCl_2(CO)_2\{Ph_2PC(S)NR'H\}_2]$ diskutiert, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen mehreren Species vorliegen könnte, von denen einige am gleichen Metallatom einzähnig über Phosphor und zweizähnig über Phosphor und Schwefel gebundene $Ph_2PC(S)NR'H$ -Liganden enthalten sollten [11]. Jedoch konnte dies noch nicht eindeutig gesichert werden.

Sowohl bei Ic als auch bei IIa ist der von dem jeweiligen Thioliganden ausgebildete Chelatring nicht eben, sondern leicht gefaltet. Der Winkel zwischen der $SMnP$ - und der PCS -Ebene, die zur $C(4)-O(4)$ -Gruppe (bei Ic) bzw. zum Br -Atom (bei IIa) hin abgewinkelt ist, beträgt dabei 167.9° (Ic) bzw. 161.0° (IIa). Dieses Abknicken kann eventuell als Reaktion auf die hohe Ringspannung, welche durch die ungünstigen Bindungswinkel im $MnSCP$ -Gerüst hervorgerufen wird, angesehen werden. In den Komplexen Ic und IIa weisen jeweils die Winkel $S-Mn-P$, $Mn-P-C$ und $P-C-S$ sehr ähnliche Werte auf, die wesentlich kleiner als die theoretischen Bindungswinkel für Mangan in oktaedrischer und Phosphor in tetraedrischer Umgebung sowie für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff sind. Dabei weicht der Winkel $S-Mn-P$ besonders deutlich vom theoretischen Wert (90°) ab. In der vergleichbaren Verbindung *fac*- $[Mn(S_2CNMe_2)(CO)_3(PPh_3)]$, in welcher der Dithiocarbamato-Ligand ebenfalls unter Ausbildung eines Chelatvierrings über die beiden Schwefelatome koordiniert, ist jedoch der entsprechende Winkel $S-Mn-S$ ähnlich klein [14]. Auch in den beiden durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärten Phosphinothioformamido-Komplexen $[\{Mo[\mu-$

TABELLE 4

ABWEICHUNGEN (in pm) DER JEWEILIGEN ATOME VON DEN ANGEGEBENEN LSQ-EBENEN IN DEN KOMPLEXEN $[Mn\{S(NPh)CPh_2\}(CO)_4]$ (Ic) UND *fac*- $[MnBr(CO)_3\{Ph_2PC(S)NPhH\}]$ (IIa)

Ebene 1 ^a			Ebene 2 ^a			Ebene 3 ^a		
Atom	Ic	IIa	Atom	Ic	IIa	Atom	Ic	IIa
S	-0.9	0.7	S	-1.5	1.3	S	-0.3	-0.9
P	-0.7	0.5	P	1.5	-1.3	C	0.7	2.5
C	3.1	-2.4	C(2)	-1.6	1.4	N	-0.8	-2.7
N	-1.4	1.1	C(3)	1.6	-1.4	C(31)	0.3	1.1
Mn	-46.8	67.1	Mn	0.3	-7.0	P	-12.3	28.8
C(31)	-7.6	22.9	C	-23.8	39.3			
H	—	-24.3						

^a Die Ebene ist durch die im oberen Feld der Tabelle aufgeführten Atome definiert.

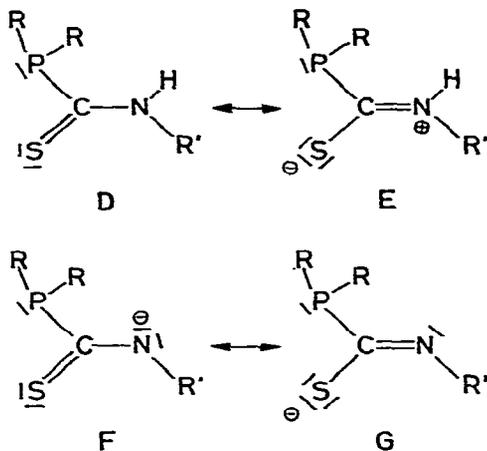
$S(NMe)CPh_2][S(NMe)CPh_2](CO)_2]_2$ [3] und *trans*- $[Ni\{S(NPh)CPCy_2\}_2]$ (Winkel $S-Ni-P$ $78.2(2)^\circ$) [7] werden sehr kleine Winkel $S-M-P$ beobachtet.

Die an das Mangan gebundenen Atome S , P , $C(2)$ und $C(3)$ bilden eine Ebene (vgl. Tab. 4), die bei Ic auch das Mn-Atom enthält, während dieses bei Ila nur geringfügig ausserhalb dieser Ebene liegt. Sowohl in Ic als auch in Ila sind die Atome S , P , C und N koplanar angeordnet. Das Mn-Atom und, besonders bei Ila, auch das Atom C31 liegen ausserhalb dieser Ebene (vgl. Tab. 4).

Die Koordinationsverhältnisse der Ph_2P -Gruppe werden zunächst durch den kleinen Winkel $Mn-P-C$ im Chelat-Vierring geprägt. Weiterhin sind in beiden Verbindungen die Winkel $Mn-P-C(21)$ und besonders $Mn-P-C(11)$ deutlich grösser als der reguläre Tetraederwinkel von 109° , während der Winkel $C(11)-P-C(21)$ demgegenüber verringert ist. Die Orientierung der beiden an Phosphor gebundenen Phenylgruppen ist in Ic und Ila recht ähnlich.

Bindungsverhältnisse innerhalb der Thioliganden

Die $C-N$ -Bindung im Phosphinothioformamido-Komplex Ic und im -thioformamid-Komplex Ila weisen sehr ähnliche Längen auf, die dem theoretischen $C(sp^2)=N(sp^2)$ -Doppelbindungsabstand ($d(C=N)$ 124.9 ± 19 pm [15]) nahe kommen. Der daraus hervorgehende beträchtliche Doppelbindungscharakter dieser Bindungen zeigt, dass bei der S,P -Chelatkoordination sowohl des neutralen Phosphinothioformamids als auch des Phosphinothioformamid-Anions der jeweiligen Grenzstruktur E bzw. G mit $C=N$ -Doppelbindung hohes Gewicht zukommt. Dies spiegelt sich auch in den $C-S$ -Abständen wieder. Im Thioformamid-Komplex Ila weist die $C-S$ -Bindung signifikanten Doppelbindungscharak-



ter auf und der $C-S$ -Abstand liegt im unteren Bereich der bei Dithiocarbamato-Komplexen gefundenen $C-S$ -Bindungslängen [16,17]. Auch bei diesen Verbindungen spielt bei Chelatkoordination des Dithiocarbamats eine Grenzstruktur mit $C=N$ -Doppelbindung eine wichtige Rolle. Im Thioformamido-Komplex Ic liegt der $C-S$ -Abstand in der Nähe der $C-S$ -Einfachbindungslänge ($d(C(sp^2)-S)$ $176-178$ pm [18]) und unterstreicht damit die besondere Dominanz der Grenzstruktur G. Diese zunehmende Bedeutung der Grenzstruktur mit $C=N$ -Doppelbindung beim Übergang vom S,P -chelatgebundenen Phosphinothioformamid

zum -thioformamid-Anion stimmt mit den Erwartungen überein, die sich aus der Erhöhung der negativen Ladung des N-Atoms herleiten. Auch in den Phosphinothioformamido-Komplexen [$\{\text{Mo}[\mu\text{-S}(\text{NMe})\text{CPh}_2][\text{S}(\text{NMe})\text{CPh}_2](\text{CO})_2\}_2$] [3] und *trans*- $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPCy}_2\}_2]$ ($d(\text{C}=\text{N})$ 125.9(5); $d(\text{C}-\text{S})$ 175.5(5) pm) [7] werden sehr ähnliche C=N- und C-S-Bindungslängen gefunden.

Der N-C(31)-Abstand ist in den Komplexen Ic und IIa ähnlich lang und entspricht weitgehend einer N-C-Einfachbindung (theoretischer Wert: $d(\text{N}(sp^2)-\text{C}(sp^2))$ 147.4 ± 19 pm [15]). Damit kann bei beiden Komplexen eine signifikante Konjugation zwischen der C=N-Doppelbindung und dem π -System der N-Phenylgruppe ausgeschlossen werden. Eine solche π -Wechselwirkung war bei dem Thioformamid-Komplex IIa zu vermuten, da hier der N-Phenylring fast koplanar zur Ebene CNC(31) (Winkel zwischen dieser Ebene und der N-Phenylebene 3.1°) angeordnet ist, während er bei Ic gegenüber der Ebene CNC(31) um 36.7° verdrillt ist. Bei dem Phosphinothioformamido-Komplex *trans*- $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{NPh})\text{CPCy}_2\}_2]$ [7] wird ein Verdrillungswinkel der N-Phenylgruppe von 84.2° und eine N-C(Phenyl)-Bindungslänge von 143.8(6) pm beobachtet. Damit sind offenbar für die Einstellung des Verdrillungswinkels der N-Phenylgruppe nicht Konjugations- sondern wohl Packungseffekte massgebend.

Erwartungsgemäss ist der Winkel C-N-C(31) im Thioformamid-Komplex IIa deutlich grösser als im Thioformamido-Komplex Ic. Dies kann auf die grössere Raumerfüllung des freien Elektronenpaares, verglichen mit dem Wasserstoffatom H, zurückgeführt werden.

Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb der P- und N-Phenylgruppen liegen für die C-C-Bindungen im Bereich von 134–140.7 pm (mittlerer C-C-Abstand 138.0 (Ic) bzw. 137.7 pm (IIa)), für die C-H-Bindungen bei 69.0–115.9 pm (mittlerer C-H-Abstand 93.0 (Ic) bzw. 90.6 pm (IIa)) sowie für die C-C-C-Bindungswinkel bei 116.9–123.1° (mittlerer C-C-C-Bindungswinkel 120.0 (Ic) bzw. 120.0° (IIa)). Sie entsprechen damit den normalerweise beobachteten Werten. Sowohl in Ic als auch in IIa ist der P-C-Abstand signifikant grösser als die P-C(Phenyl)-Abstände und entspricht damit einer reinen P-C-Einfachbindung.

Bindungsverhältnisse am Mangan-Atom

Die Bindungslänge der Mn-Br-Bindung im Bromokomplex IIa liegt knapp oberhalb des Bereichs von 248–254 pm, der bisher für diese Bindung in Bromocarbonylmangan(I)-Komplexen bekannt geworden ist [19–25]. Die Annahme einer reinen Mn-Br-Einfachbindung ist damit sicher gerechtfertigt. Mit dem von Slater [26] angegebenen Kovalenzradius für Brom von 115 pm errechnet sich daraus ein Einfachbindungsradius für Mangan(I) von 140.7 pm, der recht gut mit den bei anderen Halogeno- bzw. Cyclopentadienylcarbonylmangan(I)-Komplexen ermittelten Werten ($d(\text{Mn}(\text{I}))$ 137–139 pm [22,27]) übereinstimmt.

Bemerkenswerterweise zeigt der Mn-P-Abstand mit 231.5(3) pm im Phosphinothioformamid-Komplex IIa den gleichen Wert wie im -thioformamido-Komplex Ic ($d(\text{Mn}-\text{P})$ 231.6(1) pm). Mit dem oben errechneten Einfachbindungsradius für Mn(I) (bzw. mit den angeführten Literaturwerten) und dem Radius für Phosphor von 108 ± 2 pm (abgeleitet aus P-C-Abständen in Phosphanen [27]) lässt sich eine Mn-P-Einfachbindungslänge von 248.7 pm (bzw. 245–247 pm) abschätzen. Aus der Literatur geht hervor, dass die Mn-P-

Abstände in phosphorsubstituierten Carbonylmangan-Komplexen stark variieren und den weiten Bereich von 217–240 pm überstreichen [14,23,27–40]. Die Mn–P-Bindung in Ic und in IIa ist damit gegenüber der Einfachbindungs-länge deutlich verkürzt und liegt in der Mitte des angegebenen Literaturbereichs für diese Bindung. Dies deutet auf merkliche π -Wechselwirkung zwischen dem Mn-Atom und der Ph₂P-Gruppe des neutralen Phosphinothioformamids bzw. des -thioformamid-Anions, obwohl dieser Gruppe sowohl in Ic als auch in IIa jeweils mit einem C≡O-Liganden ein sehr starker π -Acceptor gegenübersteht.

Im Gegensatz zur Mn–P-Bindung wird für die Mn–S-Bindungslänge beim Übergang vom Thioformamido-Komplex Ic zum Thioformamid-Komplex IIa eine signifikante Verkürzung von 239.8(1) auf 238.1(3) pm gefunden. Beide Mn–S-Abstände liegen innerhalb des Bereichs der bei anderen Carbonylmangan-Komplexen mit Thioliganden beobachteten Werte von 231–244 pm für diese Bindung [14,41–46]. Mit dem Kovalenzradius für Schwefel von 110 pm [47] und dem Radius für Mangan(I) (siehe oben) lässt sich eine Mn–S-Einfachbindungs-länge von 244.7 pm (bzw. 241–243 pm) abschätzen. Damit dürfte die Mn–S-Bindung in IIa allenfalls geringe π -Bindungsanteile aufweisen, während bei Ic π -Wechselwirkungen zwischen Mn und S wohl keine Rolle spielen. Diese Abstufung steht mit der höheren Elektronendichte des Schwefels in Ic gegenüber der in IIa im Einklang.

Die Mn–C- und C≡O-Bindungslängen bei Ic und IIa bewegen sich in dem für substituierte Carbonylmangan(I)-Komplexe üblichen Rahmen. Bei Ic sind erwartungsgemäss die Mn–C-Bindungen der zueinander *trans*-stehenden C≡O-Gruppen deutlich länger als die der *cis*-ständigen C≡O-Liganden, denen Gruppen mit schwachem bzw. vernachlässigbarem π -Acceptorcharakter gegenüberstehen. Bei IIa sind die Mn–C-Abstände der C≡O-Gruppen, die *trans*-ständig zu Brom bzw. Schwefel als Ligandenatome mit überwiegendem σ -Donorcharakter angeordnet sind, erwartungsgemäss kleiner als der Mn–C-Abstand des C≡O-Liganden in *trans*-Stellung zur Ph₂P-Gruppe.

Dank

Herrn Prof. Dr. E. Weiss sei für die Überlassung von Messzeit an dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafften Einkristall-Diffraktometer herzlich gedankt. Weiterhin danken wir Frau A. Lorenz für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 K.G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) 355.
- 2 U. Kunze und A. Antoniadis, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) C21.
- 3 W.P. Bosman, J.H. Noordik, H.P.M.M. Ambrosius und J.J. Cras, *Cryst. Struct. Commun.*, 9 (1980) 7.
- 4 G.M. Sheldrick, SHELX 77, Program for Crystal Structure Determination, Univ. Cambridge, England, 1977.
- 5 P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN 78, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, Univ. York, England, 1978.
- 6 C.K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-TM-5138, Thermal Ellipsoid Plot-Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.
- 7 W. Klein und R. Kramolowsky, Publikation in Vorbereitung.
- 8 A.W. Gal, J.W. Gosselink und F.A. Vollenbroek, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) 357.

- 9 D.H.M.W. Thewissen, *J. Organometal. Chem.*, **188** (1980) 211.
- 10 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.
- 11 H.P.M.M. Ambrosius, J. Willemse und J.A. Cras in H.F. Barry und P.C.H. Mitchell (Eds.), *Proceedings of the Climax Third International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan, 1979, S. 45–49.
- 12 H.P.M.M. Ambrosius, A.H.I.M. van der Linden und J.J. Steggerda, *J. Organometal. Chem.*, **204** (1981) 211.
- 13 R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533; *J. Chem. Educ.*, **45** (1968) 581, 643; H. Werner, *Chemie in uns. Zeit.* **1** (1967) 135.
- 14 W.K. Dean und J.W. Moncrief, *J. Coord. Chem.*, **6** (1976) 107.
- 15 G. Häfelfinger, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 2902.
- 16 D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.*, **11** (1970) 233; **26** (1979) 301.
- 17 R. Eisenberg, *Progr. Inorg. Chem.*, **12** (1970) 295.
- 18 G.F. Gasparri, M. Nardelli und A. Villa, *Acta Cryst.*, **23** (1967) 384.
- 19 L.F. Dahl und Ch.-H. Wei, *Acta Cryst.*, **16** (1963) 611.
- 20 M.L. Schneider, N.J. Coville und I.S. Butler, *J. Chem. Soc. D*, (1972) 799.
- 21 St. Z. Goldberg, E.N. Duesker und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 1397.
- 22 A.C. Sarapu und R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 3021.
- 23 G.J. Kruger, R.O. Heckrodt, R.H. Reimann und E. Singleton, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) 323.
- 24 A.J. Graham, D. Akrigg und B. Sheldrick, *Cryst. Struct. Commun.*, **6** (1977) 571.
- 25 J.D. Korp, I. Bernal, J.L. Atwood, W.E. Hunter, F. Calderazzo und D. Vitali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 576.
- 26 J.C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 3199.
- 27 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 449.
- 28 J.H. Enemark und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 1575; **7** (1968) 2339.
- 29 W.K. Dean, G.L. Simon, P.M. Treichel und L.F. Dahl, *J. Organometal. Chem.*, **50** (1973) 193.
- 30 M. Laing, E. Singleton und G. Kruger, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) C30.
- 31 M. Laing, E. Singleton und R. Reimann, *J. Organometal. Chem.*, **56** (1973) C21.
- 32 C. Barbeau, K.S. Dichmann und L. Ricard, *Can. J. Chem.*, **51** (1973) 3027.
- 33 C. Barbeau und R.J. Dubey, *Can. J. Chem.*, **52** (1974) 1140.
- 34 J.R. Blickensderfer, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2686.
- 35 G. Huttner, H.-D. Müller, V. Bejenke und O. Orama, *Z. Naturforsch. B*, **31** (1976) 1166.
- 36 M.C. Couldwell und J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 714.
- 37 R.J. McKinney, C.B. Knobler, B.T. Huie und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2988.
- 38 B.T. Huie, C.B. Knobler, G. Firestein, R.J. McKinney und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7852, 7862.
- 39 S. Hoehne, E. Lindner und J.-P. Gunz, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 3818.
- 40 D. Fenske, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 363.
- 41 F.W. Einstein, E. Enwall, N. Flitcroft und J.M. Leach, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972) 885.
- 42 R.L. Bennett, M.I. Bruce, I. Matsuda, R.J. Doedens, R.G. Little und J.T. Veal, *J. Organometal. Chem.*, **67** (1974) C72.
- 43 R.J. Doedens, J.T. Veal und R.G. Little, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1138.
- 44 W.K. Dean, J.B. Wetherington und J.W. Moncrief, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 1566.
- 45 St.R. Finnimore, R. Goddard, St.D. Killops, S.A.R. Knox und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 1247.
- 46 H. Weber und R. Mattes, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 95.
- 47 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 2. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse, 1964.