

PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIGANDEN

XI *. NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{55}Mn) AN HALOGENTRICARBONYLMANGAN-CHELATKOMPLEXEN MIT PHOSPHINO-THIOFORMAMID- UND -THIOFORMIMIDOESTER-LIGANDEN

U. KUNZE*, A. BRUNS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen (B.R.D.)

und D. REHDER

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Februar 1984)

Summary

A series of halotricarbonylmanganese chelate complexes, *fac*-(CO)₃Mn(X)L (X = Cl (a), Br (b), I (c)), with thioformamide (L = Ph₂PC(S)NRMe; R = H (1), Me (2), Ph (3)) and the isomeric thioformimidoester (L = Ph₂PC(NR)SMe; R = Me (4), Ph (5)) ligands were prepared by thermal CO substitution of the pentacarbonylmanganese halides. The IR and NMR data indicate *P,S*-coordination of the ambidentate ligands and uniform *Z* configuration in 3–5. Due to the large linewidth of the NMR signals, the $^4J(\text{PH})$ and $^3J(\text{PC})$ coupling constants could not be determined for the thioamide complexes 1–3. Coordination of the thioimide 4 causes an increase in $^4J(\text{PH})$ whereas $^3J(\text{PC})$ remains unchanged. $\delta(^{31}\text{P})$ shows a downfield coordination shift as usual for manganese complexes. The broad ^{55}Mn NMR signals cover a range of +90 to –730 ppm (rel. KMnO₄) with the imidoester complexes 4 and 5 at the low-field side. The normal halogen dependence Cl < Br < I is observed for ^{55}Mn shielding.

Zusammenfassung

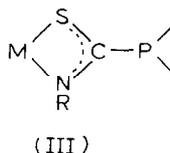
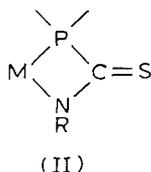
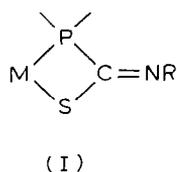
Eine Reihe von Halogentricarbonylmangan-Chelatkomplexen, *fac*-(CO)₃Mn(X)L (X = Cl (a), Br (b), I (c)), mit Thioformamid- (L = Ph₂PC(S)NRMe; R = H (1), Me (2), Ph (3)) und den isomeren Thioformimidoester-Liganden (L = Ph₂PC(NR)SMe; R = Me (4), Ph (5)) wurde durch thermische CO-Substitution der Pentacarbonyl-

* X. Mitteilung siehe Ref. 1.

mangan-halogenide dargestellt. Die IR- und NMR-Spektren belegen die *P,S*-Koordination der ambidenten Liganden und einheitliche *Z*-Konfiguration in 3–5. Aufgrund der grossen Linienbreite der NMR-Signale lassen sich keine $^4J(\text{PH})$ - und $^3J(\text{PC})$ -Kopplungen für die Thioamid-Komplexe 1–3 nachweisen. Die Koordination des Thioimids 4 verursacht eine Zunahme von $^4J(\text{PH})$, während $^3J(\text{PC})$ unverändert bleibt. $\delta(^{31}\text{P})$ zeigt die für Mangankomplexe übliche Koordinationsverschiebung nach tiefem Feld. Die breiten ^{55}Mn -NMR-Signale erstrecken sich über einen Bereich von +90 bis –730 ppm (rel. KMnO_4) mit den Imidoester-Komplexen 4 und 5 auf der Tieffeld-Seite. Für die Abschirmung des ^{55}Mn -Kerns wird die normale Halogenabhängigkeit $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ beobachtet.

Einleitung

Die Koordinationschemie sekundärer Phosphino-thioformamide und der davon abgeleiteten Thioformimidat-Anionen wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht [2–9]. Bei Metallen in niedrigen Oxidationsstufen ist die *P,S*-Chelatfunktion (I) der ambidenten Ligandensysteme die Regel [7].

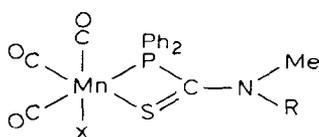


Die *P,N*-Bindung (II) wurde bisher garnicht, die *S,N*-Koordination (III) nur mit fünfbändigem Phosphor [3] und in Mehrkern-Komplexen [4] beobachtet.

Während koordinierte Thioformimidat-Anionen sterisch einheitlich vorliegen und leicht interpretierbare NMR-Spektren vom Heteroallyl-Typus ergeben, zeigen die neutralen Thioformamid-Komplexe dynamische Effekte, die noch nicht befriedigend geklärt sind [8]. Wir haben nun das komplexchemische Verhalten der von uns kürzlich dargestellten tertiären Phosphino-thioformamide und der isomeren Thioformimidoester [10] untersucht und berichten über die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Mangantricarbonyl-Komplexe. Unser besonderes Interesse gilt dabei den ^{55}Mn -NMR-Parametern im Vergleich mit einer früheren Arbeit [11].

1. Darstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung der Pentacarbonylmangan-halogenide $\text{XMn}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit den Phosphino-thioformamiden $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NMeR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) in THF erhält man in guter Ausbeute die faciale Tricarbonylkomplexe 1a–1c bis 3a–3c:



X =	Cl	Br	I
R = H	1 a	1 b	1 c
Me	2 a	2 b	2 c
Ph	3 a	3 b	3 c

TABELLE 1

IR-DATEN DER VERBINDUNGEN **1a–1c** BIS **5a–5c** ^a (cm⁻¹)

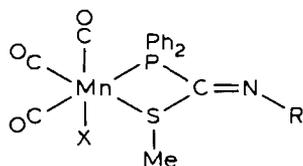
Verbindung	$\nu(\text{CO})$; CHCl ₃ -Lsg.	$\nu(\text{CO})$; fest, KBr	$\nu_1(\text{NCS})^b$	$\nu_2(\text{NCS})^b$
1a	2025vs, 1942s, 1925ms	(2034vs, 1960s, 1926vs)	1562s	1372m
1b	2025vs, 1950s, 1912ms	(2033vs, 1962s, 1927vs)	1558s	1364m
1c	2025vs, 1957s, 1922ms	(2010vs, 1960s, 1918vs)	1550s	1370m
2a	2034vs, 1962s, 1922ms	(2010vs, 1941s, 1917vs)	1550m	1400m
2b	2028vs, 1960s, 1920ms	(2005vs, 1930vs, 1918vs)	1549m	1384m
2c	2025vs, 1958s, 1921ms	(2005vs, 1940s, 1910vs)	1545m	1400m
3a	2030vs, 1958s, 1921ms	(2020vs, 1935s, 1915vs)	1513m	1400m
3b	2028vs, 1958s, 1922ms	(2020vs, 1938s, 1917vs)	1511m	1400m
3c	2023vs, 1956s, 1922ms	(2019vs, 1933/1950s, 1909vs)	1500m	1400m
4a	2032vs, 1959s, 1919ms	(2020vs, 1935vs, 1905/1885vs)	1538mw	
4b	2031vs, 1960s, 1922ms	(2019vs, 1936vs, 1905/1887vs)	1538mw	
4c	2025vs, 1955s, 1921ms	(2018vs, 1935vs, 1906/1887vs)	1536mw	
5a	2035vs, 1963s, 1923ms	(2020vs, 1947vs, 1910/1900vs)	1535mw	
5b	2034vs, 1963s, 1923ms	(2020vs, 1947vs, 1915/1900vs)	1531mw	
5c	2029vs, 1959s, 1922ms	(2010vs, 1940vs, 1900vs)	1521mw	

^a IR-Daten von **1a**, **1b** entnommen aus Lit. 7 und 12. ^b Fest, KBr.

Die teilweise schon früher beschriebenen [7] sekundären Thioamid-Komplexe **1a–1c** tendieren in Lösung zur Abspaltung von HX (Beschleunigung durch Basezusatz) und Bildung der Tetracarbonyl-Stufe. **2a–2c** und **3a–3c** werden aus Methylenchlorid umkristallisiert und sind in festem Zustand luftstabil. Die gelb-orangen, kristallinen Verbindungen lösen sich in polaren Solvenzien mässig.

Lage und Intensitätsverteilung der CO-Valenzabsorptionen (Tab. 1) bestätigen die einheitliche, faciale Konfiguration des Metallgerüsts. Infolge der Asymmetrie des Moleküls sind alle drei Normalschwingungen IR-aktiv. In **1a–1c** und **2a–2c** erscheint $\nu_1(\text{NCS})$ fast im Bereich einer C=N-Doppelbindung. Die Aufpolarisierung des Thioamid-Strukturelements im Sinne $\overset{\delta+}{\text{N}}=\text{C}=\overset{\delta-}{\text{S}}$ lässt sich kristallographisch belegen [12–14]. In den *N*-Phenyl-Komplexen **3a–3c** ist der Mehrfachbindungsanteil geringer. Die Koordinationsverschiebungen liegen für sekundäre und tertiäre Thioamid-Komplexe in der gleichen Grössenordnung, so dass in beiden Fällen von der *P, S*-Koordinations der Liganden auszugehen ist.

Die *fac*-Tricarbonylkomplexe **4a–4c** und **5a–5c** mit den bindungsisomeren Imidoester-Liganden entstehen unter den gleichen Bedingungen wie **1a–1c** bis **3a–3c**, aber mit längerer Reaktionszeit. **4c** und **5c** sind identisch mit den durch Methylierung der Tetracarbonylkomplexe (CO)₄MnSC(NR)PPh₂ erhaltenen Verbindungen [12]. Die gelben bis orangen Komplexe **4a–4c** und **5a–5c** sind luftstabil, in Lösung erfolgt allmählich Abdissoziation des Liganden.



X =	Cl	Br	I
R = Me	4a	4b	4c
R = Ph	5a	5b	5c

Lage und Intensitäten der CO-Valenzschwingungsbanden von **4a–4c** und **5a–5c** sind fast die gleichen wie in **1a–1c** bis **3a–3c**, so dass auch für Imidoester die *P,S*-Chelatfunktion anzunehmen ist. Wie bei Komplexen mit anionischem Thioformimidat-Liganden [7] tritt im Thioamid-B,C-Bereich [15] nur eine charakteristische Absorption auf. Im Gegensatz zu **1a–1c** bis **3a–3c** ist die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Frequenz in **4a–4c** und **5a–5c** auf ein Intervall von 1520–1540 cm^{-1} nivelliert. Erstaunlicher noch ist die Tatsache, dass in **4a–4c** und **5a–5c** $\nu(\text{C}=\text{N})$ gegenüber den freien Liganden [1] um 30–40 cm^{-1} langwellig verschoben erscheint. Die Koordinationsverschiebung verläuft also in umgekehrter Richtung wie bei den Thioamid-Komplexen. Dies wird durch den unterschiedlichen Polarisierungseffekt bei der Koordination des Amid- bzw. Imid-Bindungssystems verständlich.

2. ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 2) der Mangankomplexe **1–5** weisen für die Signalage der *cis*- und *trans*-ständigen *N*-Methylgruppen (bezogen auf Phosphor) unterschiedliche Trends im Vergleich zu den freien Liganden auf. Für das *trans*-Me-

TABELLE 2

 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - UND $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN **1a–1c** BIS **5a–5c**^a

	^1H -NMR ^b			$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^c			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^d
	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)_c$	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)_t$	$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)_{c/t}$	$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}=\text{S})$	
1a		3.34 s					37 s
1b		3.34 s		32.4 s (<i>t</i>)		208.6 d ^e $^1J(\text{PC})$ 30.0	36 s
1c		3.33 s					35 s
2a	3.52 s	3.05 s					48 s
2b	3.50 s	3.04 s		44.1 s (<i>c</i>) 42.7 s (<i>t</i>)			46 s
2c	3.47 s	3.04 s		45.6 s (<i>c</i>) 42.7 s (<i>t</i>)		202.9 d ^f $^1J(\text{PC})$ 37.5	44 s
3a	3.90 s						50 s
3b	3.92 s						50 s
3c	3.75 s						49 s
4a		3.58 d $^4J(\text{PH})$ 2.35	2.13 s				20 s
4b		3.57 d $^4J(\text{PH})$ 2.69	2.13 s	46.9 d (<i>t</i>) $^3J(\text{PC})$ 21.6	15.4 s	181.6 d $^1J(\text{PC})$ 20.0	17 s
4c		3.52 d $^4J(\text{PH})$ 2.98	2.13 s				14 s
5a			1.95 s				21 s
5b			1.94 s		16.5 s		19 s
5c			1.93 s		16.6 s		17 s

^a NMR-Daten von **1a**, **1b** teilweise entnommen aus Lit. 7 und 12. ^b CDCl_3 -Lsg., int. TMS-Standard, δ (ppm), $|J|$ (Hz), *c* = *cis*-P, *t* = *trans*-P. ^c wie ^b; aufgrund der schlechten Löslichkeit wurden nicht von allen Verbindungen ^{13}C -NMR-Spektren erhalten. ^d THF-Lösung, ext. H_3PO_4 -Standard, δ (ppm). ^e Aceton- d_6 -Lsg., -40°C . ^f THF- d_6 -Lsg.

thylsignal in **2a–2c** beobachtet man eine stärkere Abschirmung, die einen vergrößerten Signalabstand der *cis*- und *trans*-Methylgruppe bedingt. Die damit verbundene Erhöhung der Rotationsbarriere konnte experimentell belegt werden. Im Unterschied zum freien Liganden [1] (T_c 85°C, ΔG^\ddagger 76.6 kJ mol⁻¹) zeigt der Komplex **2b** bis 82°C keine Koaleszenz der *N*-Methylsignale; weitere Temperaturerhöhung führt zu Liganddissoziation und Zersetzung. Die Ermittlung der Ligandenkonfiguration in den Thioamid-Komplexen **1–3** wird durch die nicht beobachteten Fernkopplungen erschwert. Die Halbwertsbreite der *N*-Methylsignale (Lsg. CDCl₃) beträgt im ¹H-NMR-Spektrum etwa 2 Hz, im ¹³C-NMR-Spektrum über 5 Hz. Auch die Benzolverdünnungsmethode [1] versagt hier, da die Signalverschiebung für die *cis*- und *trans*-Methylgruppen fast gleich ausfällt. Andererseits gibt es keinen Hinweis, dass sich die Konfiguration der freien Liganden bei der Komplexbildung ändert, so dass eine Analogzuordnung vernünftig erscheint. Die ¹H-NMR-Spektren der sekundären Thioamid-Komplexe **1a–1c** sind lösungsmittelabhängig. In CDCl₃ ist die vicinale Kopplung ³J(CH–NH) bei Raumtemperatur noch aufgelöst, während in Aceton-*d*₆ selbst bei tiefen Temperaturen nur ein Singulett auftritt.

Bei Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors durch Oxidation oder Schwefelung fanden wir eine geringe Zunahme von ⁴J(PH) [8,13], aber eine drastische Abnahme und Nivellierung von *cis*-, *trans*-³J(PC) für die *N,N*-Dimethylverbindungen Ph₂P(X)C(S)NMe₂ (X = O, S) [13]. In den entsprechenden *N*-Methyl-*N*-phenylderivaten ist keine ³J(PC)-Kopplung mehr nachzuweisen [1]. Es ist daher anzunehmen, dass in **1a–1c** bis **3a–3c** die Beträge der Fernkopplungskonstanten kleiner als die mittlere Linienbreite sind und nicht mehr aufgelöst werden. In den ¹H-NMR-Spektren der Imidoester-Komplexe **4a–4c** beobachtet man dagegen eine starke Zunahme der Fernkopplung ⁴J(PH) im Vergleich zum freien Liganden, während ³J(PC) etwa gleich bleibt. Denselben Effekt haben wir bei den P=S-Derivaten der Imidoester gefunden [1]. Generell scheinen also die Kopplungseffekte auf Koordinationserweiterung des Phosphors zurückzuführen zu sein, unabhängig davon, ob diese durch Oxidation oder Komplexbildung erfolgt.

Die ³¹P-NMR-Spektren von **1–5** zeigen die erwartete Koordinationsverschiebung von 20–30 ppm nach tiefem Feld [7]. Die Signallage weist in der Reihenfolge Cl < Br < I eine geringfügige Zunahme der Abschirmung auf (vgl. Abschnitt 3).

3. ⁵⁵Mn-NMR-Spektren

Wir haben kürzlich gezeigt [11], dass die ⁵⁵Mn-chemische Verschiebung von Carbonylmangan-Chelatkomplexen mit Dithioformiato-, Thioformimidato- und Thioformamid-Liganden als Kriterium zur Unterscheidung zwischen der Koordination (*S,S'* oder *S,P*) und der Ringgröße (4- oder 5-Ring) herangezogen werden kann. So ist der ⁵⁵Mn-Kern in viergliedrigen Strukturen mit *S,S'*- gegenüber solchen mit *S,P*-Koordination (Mn(CO)₄S₂CNR₂ bzw. Mn(CO)₄SC(NR)PPh₂) um ca. 500 ppm entschirmt.

Trotz der engen Verwandtschaft der in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe (Vierringsysteme mit *S,P*-Koordination) findet man Variationen der $\delta(^{55}\text{Mn})$ -Werte über 800 ppm (Tab. 3). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass relativ geringe Veränderungen (z.B. durch Variation des Halogens) innerhalb einer Verbindungsklasse einen vergleichbaren Effekt verursachen können wie die Änderung der

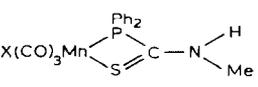
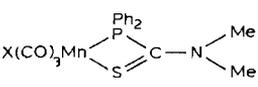
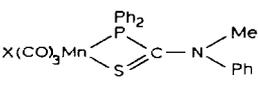
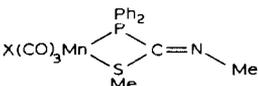
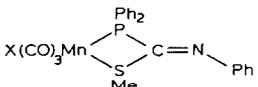
Ligandenkoordination in verschiedenen Verbindungsklassen. Die $\delta(^{55}\text{Mn})$ -Werte der beiden *S,P*-koordinierten Vierringsysteme $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SC}(\text{NMe})\text{PPh}_2$ [11] und $\text{MnBr}(\text{CO})_3\text{SC}(\text{NHMe})\text{PPh}_2$ (**1b**) unterscheiden sich um 1150 ppm (die δ -Werte in THF-Lösung betragen -1545 bzw. -395 ppm).

In unserer früheren Mitteilung [11] haben wir berichtet, dass der Bromotricarbonylmangan-Komplex **1b** eine Resonanz bei -1570 ppm und ein weiteres, breites Signal um -500 ppm zeigt. Die intensivere Untersuchung der Gruppe der Thioformamid-Komplexe ergibt nun, dass in Wirklichkeit das Tieffeld-Signal dem Komplex **1b** entspricht, während die Resonanz bei -1570 ppm eine "Verunreinigung", nämlich $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SC}(\text{NMe})\text{PPh}_2$, anzeigt (vgl. Abschnitt 1). Figur 1 gibt das ^{55}Mn -NMR-Spektrum eines Gemisches beider Komplexe wieder, das beim mehrstündigen Erwärmen einer Lösung von **1b** in CHCl_3 entsteht.

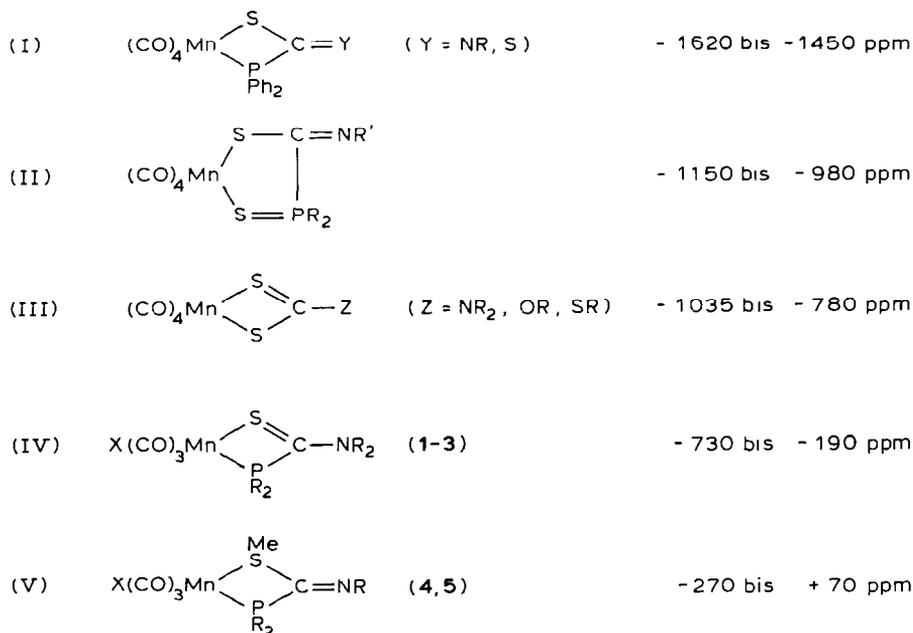
Die Verwendung des Parameters $\delta(^{55}\text{Mn})$ zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Koordinationsformen und Chelatingrößen ist also beschränkt auf Komplexe, die untereinander hinreichend ähnlich sind. Unter Einbeziehung der in Lit. 11 veröffentlichten Daten können wir zwischen den folgenden Klassen unterscheiden (die Anordnung erfolgt nach abnehmender Abschirmung des ^{55}Mn -Kerns):

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG $\delta(^{55}\text{Mn})$ RELATIV ZU $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ^a

Komplex	X	$\delta(^{55}\text{Mn})$ (ppm)		
		Lsg. THF	Lsg. CH_2Cl_2	
	Cl	(1a)	^b	$-190(30)$
	Br	(1b)	$-395(15)$	$-325(25)$ ^c
	I	(1c)	^b	$-600(25)$
	Cl	(2a)	$-360(25)$	$-380(30)$
	Br	(2b)	$-500(20)$	$-460(30)$
	I	(2c)	$-730(15)$	$-610(25)$
	Cl	(3a)	$-420(30)$	$-370(20)$
	Br	(3b)	$-400(50)$	$-390(40)$
	I	(3c)	$-710(30)$	$-600(25)$
	Cl	(4a)	$-10(15)$	$+40(10)$
	Br	(4b)	$-80(25)$	$-50(10)$
	I	(4c)	$-270(10)$	$-190(10)$ ^d
	Cl	(5a)	$+70(10)$	$+90(10)$
	Br	(5b)	$-30(10)$	$+30(10)$
	I	(5c)	$-170(25)$	$-140(10)$

^a Ca. 0.05 bis 1.5 molare bzw. gesättigte Lösung für **1**, **2a**, **2b**, **3** (in THF) und **5** (in CH_2Cl_2). Weitere Angaben s. Erläuterungen zu Fig. 1. Absolute Fehler sind in Klammern gesetzt. ^b Wegen zu geringer Löslichkeit keine auswertbaren Signale. ^c Vergl. Fig. 1. ^d Die Peak-zu-Peak-Breite beträgt 1.9(0.2) kHz.



Für die drastische Abnahme der Abschirmung am ⁵⁵Mn-Kern bei der CO-Substitution von Komplexen der Gruppe (I) durch ein Halogen (IV und V) gibt es einige Parallelen bei Carbonylkomplexen anderer Übergangsmetalle. Beispiele sind [Mn(CO)₅PHPh₂]⁺ (- 1710 ppm [16]) und MnBr(CO)₄PHC₅H₅ (- 1290 [11]), ⁵¹V(η-C₅H₅)(CO)₄ (- 1554) und [VBr(η-C₅H₅)(CO)₃]⁻ (- 578) [17], ⁹⁵Mo(CO)₆ (- 1857) und [MoBr(CO)₅]⁻ (- 1540) [18]. Die gleichzeitige Substitution des anionischen Thioformimidat-Liganden (Gruppe I) durch das neutrale Thioformamid (IV) oder den Thioformimididoester (V) führt zu einer zusätzlichen Entschirmung. Der Aus-

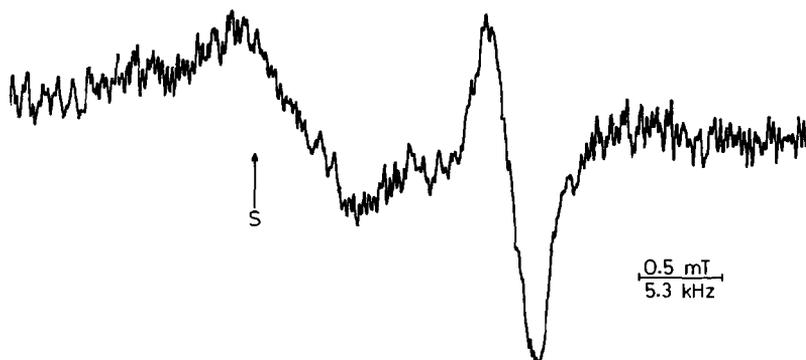


Fig. 1. ⁵⁵Mn-NMR-Spektrum (1. Ableitung) eines Gemisches von $\text{MnBr}(\text{CO})_3\text{SC}(\text{NHMe})\text{PPh}_2$ (**1b**) (links) und $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SC}(\text{NMe})\text{PPh}_2$ (rechts) in CH_2Cl_2 (ca. 0.1 M, Proben-Durchmesser 14 mm, 302(1) K, 345 Durchläufe). Das Spektrum wurde an einem Bruker SWL 3-100 Breitlinien-Spektrometer bei 11.2 MHz und einem zentralen Magnetfeld von 1.0440 T aufgenommen. Der Standard (S), eine gesättigte wässrige Lösung von KMnO_4 , liegt bei 1.04304 T. Die Modulationsamplitude beträgt 0.25 mT.

tausch der beiden neutralen, *S,P*-gebundenen Liganden (Gruppe IV bzw. V) gegeneinander hat einen deutlichen Einfluss auf $\delta(^{55}\text{Mn})$.

Der augenfälligste Effekt ist aber die Zunahme der ^{55}Mn -Abschirmung in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, wobei der Schritt von den Bromo- zu den Iodokomplexen im Schnitt doppelt so gross ist wie der von den Chloro- zu den Bromokomplexen. Dieser, von Kidd [19] als normale Halogenabhängigkeit ("normal halogen dependence") bezeichnete, Einfluss des Halogens auf die Abschirmung des Metallkerns wird in nahezu allen Übergangsmetallkomplexen mit nicht abgeschlossener *d*-Schale des zentralen Metallions (im vorliegenden Falle d^6) beobachtet [20], so unter anderem für $\text{MnX}(\text{CO})_5$ ($\delta(^{55}\text{Mn}) - 1104$ ($\text{X} = \text{Cl}$), -1160 ($\text{X} = \text{Br}$), -1485 ($\text{X} = \text{I}$)) [21], $[\text{}^{51}\text{VX}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^-$ [17] und $\text{VX}(\text{CNR})_3(\text{NO})_2$ [22], $^{95}\text{MoX}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ [23], $^{57}\text{FeX}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ [24], $[\text{}^{59}\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ [25] und $[\text{CoX}(\text{NO})_2]_2$ [26]. Diese Trends können dadurch erklärt werden, dass der paramagnetische Entschirmungsbeitrag zur Gesamtabschirmung mit zunehmender Kovalenz der Metall-Halogen-Bindung (zunehmender Polarisierbarkeit von X) abnimmt [17,20,27].

Ferner wird ein weniger auffälliger Einfluss der Substituenten R am Stickstoff bei einigen Verbindungen der Gruppe IV (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) beobachtet. So nimmt die ^{55}Mn -Abschirmung zu, wenn NHMe durch NMe₂ ausgetauscht wird. Dieser Effekt ist in den Chlorokomplexen **1a** und **2a** stärker ausgeprägt als bei den Bromokomplexen (**1b**, **2b**) und fehlt völlig in den Iodverbindungen (**1c**, **2c**). Auch die Substitution von NPh durch NMe in Gruppe V (**4a-4c**, **5a-5c**) führt zu einer Zunahme von $\delta(^{55}\text{Mn})$. Dieser "long-range"-Effekt sollte einen deutlichen Hinweis darauf geben, dass die NR₂- bzw. NR-Gruppe an der Gesamtverteilung der Elektronen im Metallacyclus massgeblich beteiligt ist. Weiterhin wird in den meisten Fällen in THF eine grössere Abschirmung beobachtet als in CH₂Cl₂; dieser Lösungsmittelleffekt kann bis zu 120 ppm (**2c**) betragen.

Da der Kern ^{55}Mn ($I = 5/2$) über ein Quadrupolmoment ($Q = 0.4 \times 10^{-28} \text{ m}^2$) verfügt und sich in nicht-kubischer Umgebung befindet, sind die Kernresonanzsignale im allgemeinen sehr breit und nicht ausdifferenziert. Für die Linienbreiten gibt es aber keine so schlüssigen Trends wie für die chemische Verschiebung. Die Signale der Komplexreihen **4a-4c** und **5a-5c** (ca. 2 kHz Peak-zu-Peak-Abstand der 1. Ableitung) sind allerdings deutlich schmaler als die der Reihen **1a-1c** bis **3a-3c** (5 kHz und mehr; vgl. Abschnitt 2). CH₂Cl₂-Lösungen zeigen meist schärfere Signale als THF-Lösungen, und Chlorokomplexe ergeben breitere Signale als Iodokomplexe.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die sekundären und tertiären Phosphino-thioformamide sowie die Phosphino-thioformimidoester wurden nach bereits beschriebenen Verfahren dargestellt [1,10,28]. Die Metallcarbonylhalogenide erhielten wir aus den Metallcarbonylen nach Literaturmethoden [29]. Sämtliche Umsetzungen wurden IR-spektroskopisch auf ihre Vollständigkeit hin kontrolliert. Bei den Chloromangan-Komplexen ist besonders auf genaues Einhalten der Temperatur zu achten, da oberhalb der angegebenen Werte Zersetzungsfahr besteht.

IR: Perkin-Elmer Infrarot-Spektralphotometer 598 mit Datenstation 3600. NMR: Bruker WP 80 Multikernspektrometer. MS: Varian MAT 711 A (FD-Methode, 8 kV).

Darstellung der sekundären Phosphino-thioformamid-Komplexe **1a–1c**

Sie erfolgte nach bekannten Verfahren [7,12]. Der dort nicht beschriebene Iodomangan-Komplex **1c** wurde analog dargestellt.

Darstellung der tertiären Phosphino-thioformamid-Komplexe **2a–2c** und **3a–3c**

Eine Lösung von 1.5–4.5 mmol des tertiären Phosphino-thioformamids ($\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NMeR}$, $\text{R} = \text{Me, Ph}$) in 40 ml THF wird innerhalb 1 h zur äquimolaren Menge Carbonylmangan-halogenid ($\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) in 70 ml THF getropft, dabei ist spontane CO-Abspaltung zu beobachten. Die Lösung wird bei der angegebenen Temperatur weiter gerührt, bis sich IR-spektroskopisch die Vollständigkeit der Reaktion feststellen lässt (Reaktionszeit und -temperatur: $\text{X} = \text{Cl}$: 40°C , 2–3 h; $\text{X} = \text{Br}$: 50°C , 1.5–2 h; $\text{X} = \text{I}$: $60–65^\circ\text{C}$, 2.5–5 h). Die intensiv gelbe ($\text{X} = \text{Cl}$) bis tief orangefarbene ($\text{X} = \text{I}$) Lösung wird zur Trockene eingengt und **2a–2c** bis **3a–3c** durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 und anschließendes Waschen mit n-Hexan kristallin isoliert.

Darstellung der Phosphino-thioformimidoester-Komplexe **4a–4c** und **5a–5c**

Sie erfolgt analog wie für **2a–2c** und **3a–3c** beschrieben mit den entsprechenden

TABELLE 4

MOLMASSEN, ANALYTISCHE DATEN, AUSBEUTEN UND SCHMELZPUNKTE DER VERBINDUNGEN **2a–2c** BIS **5a–5c**

Verbindung	Molmasse (Gef. (ber.)) ^a	Analysen (Gef. (ber.)) (%)					Ausbeute (%)	Smp. (°C) (Zers.)
		C	H	N	S	X ^b		
2a	447	48.05	3.57	3.09	7.04	8.29	47	172–175
	(447.76)	(48.28)	(3.60)	(3.13)	(7.16)	(7.92)		
2b	491	44.14	3.41	2.94	6.78	16.04	40	177–179
	(492.22)	(43.92)	(3.28)	(2.85)	(6.51)	(16.23)		
2c	539	39.87	2.92	2.56	6.33	22.80	52	139–141
	(539.21)	(40.10)	(2.99)	(2.60)	(5.95)	(23.53)		
3a	509	54.41	3.74	2.68	6.35	7.17	62	125–128
	(509.83)	(54.19)	(3.56)	(2.75)	(6.29)	(6.95)		
3b	553	50.10	3.48	2.60	5.93	14.79	52	120–123
	(554.29)	(49.84)	(3.27)	(2.53)	(5.78)	(14.42)		
3c	601	46.15	3.30	2.36	5.71	21.49	63	105–108
	(601.28)	(45.94)	(3.02)	(2.33)	(5.33)	(21.11)		
4a	447	48.31	3.73	3.11	6.80	7.89	65	115–118
	(447.76)	(48.29)	(3.60)	(3.13)	(7.16)	(7.92)		
4b	491	43.68	3.25	2.81	6.67	16.65	61	126–129
	(492.22)	(43.92)	(3.28)	(2.85)	(6.51)	(16.23)		
4c	539	40.37	3.17	2.65	6.16	24.10	41	136–140
	(539.21)	(40.10)	(2.99)	(2.60)	(5.95)	(23.53)		
5a	509	54.32	3.78	2.79	6.54	7.24	53	125–128
	(509.82)	(54.19)	(3.56)	(2.75)	(6.29)	(6.95)		
5b	553	50.02	3.53	2.57	6.17	14.75	46	150–153
	(554.29)	(49.84)	(3.27)	(2.53)	(5.78)	(14.42)		
5c	601	46.21	3.13	2.41	5.47	20.89	51	163–166
	(601.28)	(45.94)	(3.02)	(2.33)	(5.33)	(21.11)		

^a MS, FD-Methode, bezogen auf ⁵⁵Mn, ³⁵Cl, ⁷⁹Br, ¹²⁷I. ^b X = Cl (**a**), Br (**b**), I (**c**).

Phosphino-thioformimidoester-Liganden ($\text{Ph}_2\text{PC}(\text{NR})\text{SMe}$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) und angepassten Reaktionszeiten und -temperaturen ($\text{X} = \text{Cl}$: 40–45°C, 4–7 h; $\text{X} = \text{Br}$: 60°C, 6–7 h; $\text{X} = \text{I}$: Rückfluss, 5–8 h).

Die analytischen Daten von **2a–2c** bis **5a–5c** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 U. Kunze, A. Bruns, W. Hiller und J. Mohyla, Chem. Ber., im Druck.
- 2 H.P.M.M. Ambrosius, A.H.I.M. van der Linden und J.J. Steggerda, J. Organomet. Chem., 204 (1980) 211.
- 3 H.P.M.M. Ambrosius, W.P. Bosman und J.A. Cras, J. Organomet. Chem., 215 (1981) 201.
- 4 H.P.M.M. Ambrosius, Dissertation, Univ. Nijmegen, 1981; D.H.M.W. Thewissen, J.G. Noltes und J.J. Steggerda, Inorg. Chim. Acta, 51 (1981) 135.
- 5 K.G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem., 109 (1981) 355.
- 6 B. Just, W. Klein, J. Kopf, K.G. Steinhäuser und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 49.
- 7 U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, J. Organomet. Chem., 215 (1981) 187.
- 8 A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, J. Organomet. Chem., 235 (1982) 177.
- 9 A. Antoniadis, W. Hiller, U. Kunze, H. Schaal und J. Strähle, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1289.
- 10 A. Antoniadis, A. Bruns und U. Kunze, Phosphorus Sulfur, 15 (1983) 317.
- 11 D. Rehder, R. Kramolowsky, K.G. Steinhäuser, U. Kunze und A. Antoniadis, Inorg. Chim. Acta, 73 (1983) 243.
- 12 A. Antoniadis, Dissertation, Univ. Tübingen, 1982.
- 13 A. Bruns, W. Hiller und U. Kunze, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 14.
- 14 D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem., 12 (1970) 182.
- 15 K.A. Jensen und P.H. Nielsen, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 597.
- 16 D. Rehder, H.-Ch. Bechthold, A. Keçeci, H. Schmidt und M. Siewig, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 631.
- 17 R. Talay und D. Rehder, Inorg. Chim. Acta, 77 (1983) L175.
- 18 S. Dysart, I. Georgii und B.E. Mann, J. Organomet. Chem., 213 (1981) C10.
- 19 R.G. Kidd, Ann. Rep. NMR Spectroscopy, A, 10 (1980) 1.
- 20 D. Rehder in C.P. Poole (Herausg.), Magnetic Resonance Review, Vol. 9 (1984), Gordon and Breach, im Druck.
- 21 F. Calderazzo, E.A.C. Lucken und D.F. Williams, J. Chem. Soc., A, (1967) 154.
- 22 F. Näumann, D. Rehder und V. Pank, Inorg. Chim. Acta, 84 (1984) 117.
- 23 J.Y. LeGall, M.M. Kubicki und F.Y. Petillon, J. Organomet. Chem., 221 (1981) 287.
- 24 A.A. Koridze, N.M. Astakhova und P.V. Petrovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1982) 656.
- 25 F. Au-Yeung und D.R. Eaton, Inorg. Chim. Acta, 76 (1983) L141; Can. J. Chem., 61 (1983) 2431.
- 26 D. Rehder und J. Schmidt, Z. Naturforsch. B, 27 (1972) 625.
- 27 R. Talay und D. Rehder, J. Organomet. Chem., 262 (1984) 25.
- 28 K. Issleib und G. Harzfeld, Z. Anorg. Allg. Chem., 351 (1967) 18; U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Anorg. Allg. Chem., 456 (1979) 155.
- 29 Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (Herausg. G. Brauer), Band III, 3. Aufl., S. 1949, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1981.