

## PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIGANDEN

### XVI \*. SUBSTITUTION VON TETRACARBONYL(PHOSPHINTHIOFORMIMIDAT)-KOMPLEXEN DES MANGANS UND RHENIUMS MIT ORGANOPHOSPHOR-LIGANDEN

U. KUNZE\* und A. BRUNS

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

(Eingegangen den 25. März 1985)

#### Summary

The tetracarbonyl(phosphinothioformimidate) complexes  $(\text{CO})_4\text{MSC}(\text{NR})\text{PPh}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ :  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $\text{M} = \text{Re}$ :  $\text{R} = \text{Me}$ ) were treated with a series of organophosphorus ligands, L, to investigate the substitution of octahedral complexes with unsymmetrical *P,S*-chelate ligands. Where  $\text{L} = \text{PEt}_3$ ,  $\text{MePPh}_2$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  and  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , the facial tricarbonyl complexes **3a**, **4a**, **7a**, **8a**, **10a** and **12a** are obtained as kinetic products which rearrange upon warming into the thermodynamically more stable *mer* form (**b**). The isomerisation is governed more by steric factors than by the  $\pi$  acceptor strength of the ligands L and can be correlated with the Tolman parameter  $\theta$ . The meridional manganese complexes **1b** and **2b** are obtained with the bulky ligands,  $\text{L} = \text{PPh}_3$  and  $\text{PCy}_3$ , but the facial forms **5a**, **6a** with  $\text{L} = \text{ClPPh}_2$  and  $\text{HPPh}_2$ . Also, the sterically less crowded rhenium complexes **11a** ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ) and **12a** ( $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ ) definitely prefer the facial configuration. A disubstituted manganese complex *all-cis*-( $\text{CO})_2\text{L}_2\text{MnSC}(\text{NMe})\text{PPh}_2$  (**8c**) was formed only with  $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ . The results show that the influence of phosphorus in *P,S*-chelate ligands on the stereochemical course of the CO substitution dominates.

#### Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Substitution von oktaedrischen Komplexen mit unsymmetrischen *P,S*-Chelatliganden wurden die Tetracarbonyl(phosphinothioformimidat)-Komplexe  $(\text{CO})_4\text{MSC}(\text{NR})\text{PPh}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ :  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $\text{M} = \text{Re}$ :  $\text{R} = \text{Me}$ ) mit einer Reihe von Organophosphor-Liganden (L) umgesetzt. Als kinetisches Produkt entstehen mit  $\text{L} = \text{PEt}_3$ ,  $\text{MePPh}_2$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  und  $\text{P}(\text{OPh})_3$  die facialen Tricarbonylkomplexe **3a**, **4a**, **7a**, **8a**, **10a**, **12a**, die sich beim Erwärmen in die thermodynamisch stabilere *mer*-Form (**b**) umlagern. Die Isomerisierung wird mehr von sterischen Faktoren als von der  $\pi$ -Akzeptorstärke der Liganden L gesteuert und lässt sich mit dem Tolman-Parameter  $\theta$  korrelieren. Mit den raumerfüllenden Liganden  $\text{L} = \text{PPh}_3$

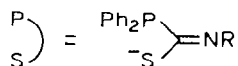
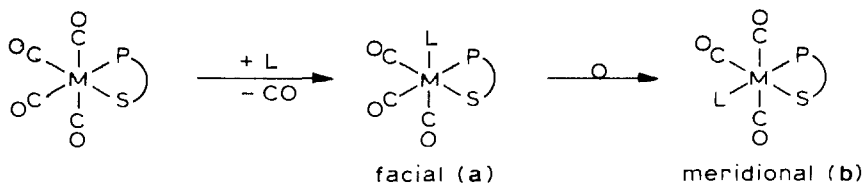
\* XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

und PCy<sub>3</sub> erhält man die meridionalen Mangankomplexe **1b**, **2b**, mit L = ClPPh<sub>2</sub> und HPPPh<sub>2</sub> dagegen die faciale Formen **5a**, **6a**. Auch die sterisch weniger belasteten Rheniumkomplexe **11a** (L = PPh<sub>3</sub>) und **12a** (L = P(OMe)<sub>3</sub>) bevorzugen eindeutig die faciale Konfiguration. Ein disubstituierter Mangankomplex, *all-cis*-(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>-MnSC(NMe)PPh<sub>2</sub> (**8c**), wurde nur mit L = P(OMe)<sub>3</sub> gebildet. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss des Phosphors im *P,S*-Chelatliganden auf den stereochemischen Verlauf der CO-Substitution überwiegt.

## Einleitung

Kinetische Messungen und mechanistische Untersuchungen der CO-Substitution von Metallcarbonyl-Komplexen bilden seit etwa 25 Jahren einen integralen Bestandteil der metallorganischen Chemie [2]. Während seitdem zahlreiche Beiträge zur Substitution von *P,P*-, *S,S*-, *S,N*- und *N,N*-Chelatkomplexen der VI. und VII. Nebengruppe erschienen sind [3–12], wurden Komplexe mit *P,S*-Chelatliganden noch wenig untersucht [13]. In der VII. Nebengruppe bieten sich hierfür die von Kramolowsky [14] und unserer Arbeitsgruppe [15] dargestellten Tetracarbonyl(phosphinothioformimidat)-Komplexe des Mangans und Rheniums, (CO)<sub>4</sub>MSC(NR)-PPh<sub>2</sub>, an. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluss des unsymmetrischen *P,S*-Chelatliganden auf den stereochemischen Verlauf der CO-Substitution sowie die Abhängigkeit von den sterischen und elektronischen Parametern des eintretenden phosphororganischen Liganden [16]. Über den Substituenteneinfluss auf die chemische Verschiebung und Phosphorkopplung des <sup>55</sup>Mn-Kerns haben wir bereits in der vorangehenden Mitteilung [1] berichtet.

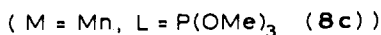
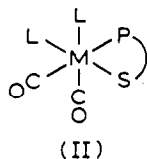
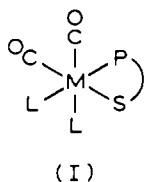
## 1. Präparative Ergebnisse



Cy = Cyclohexyl

L	M = Mn		M = Re
	R = Me	R = Ph	R = Me
PPh <sub>3</sub>	1 b	9 b	11 a
PCy <sub>3</sub>	2 b		
PEt <sub>3</sub>	3 a,b		
MePPh <sub>2</sub>	4 a,b		
ClPPh <sub>2</sub>	5 a		
HPPPh <sub>2</sub>	6 a		
P(OPh) <sub>3</sub>	7 a,b		
P(OMe) <sub>3</sub>	8 a,b	10 a,b	12 a (b)

Die Umsetzung der Tetracarbonylmangan-Komplexe  $(\text{CO})_4\overline{\text{MnSC(NR)PPh}_2}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ) mit Phosphit- und Alkylphosphin-Liganden ergibt bereits bei Raumtemperatur die faciale Monosubstitutionsprodukte **3a**, **4a**, **7a**, **8a** und **10a**. Schon geringfügige Temperaturerhöhung ( $\geq 40^\circ\text{C}$ ) hat eine Umlagerung in die meridionale Form (**b**) zur Folge; aus sterischen Gründen entsteht das Isomere mit L *trans* zum Chelat-Phosphor [17] (s. Abschn. 2). Die Reaktionen mit Triphenyl- und Tricyclohexylphosphin erfordern höhere Temperaturen bzw. photochemische Aktivierung. Dabei bilden sich direkt die meridionalen Komplexe **1b**, **2b**, **9b**; die faciale Form lässt sich in der Reaktionslösung nicht nachweisen. Auch ein Kreuzversuch, die Umsetzung von *cis*- $\text{BrMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$  mit dem Chelatliganden, führt nur zum meridionalen Produkt **1b**. Im Gegensatz dazu beobachtet man mit dem sterisch anspruchsloseren Diphenyl- und Chlordiphenylphosphin selbst unter energischen Reaktionsbedingungen (mehrtägige Umsetzung am Rückfluss oder UV-Bestrahlung) ausschliesslich die Bildung der facialen Substitutionsprodukte **5a** und **6a**. Ebenso bewirkt der Übergang vom Mangan- zum Rhenium-Komplex eine sterische Entlastung [18], und man erhält sowohl mit Triphenylphosphin als auch mit Trimethylphosphit nur die facialen Isomeren **11a** und **12a**. UV-Bestrahlung von **12a** führt zwar zu einer IR-spektroskopisch nachweisbaren Isomerisierung, aber die instabile *mer*-Form **12b** liess sich nicht isolieren.

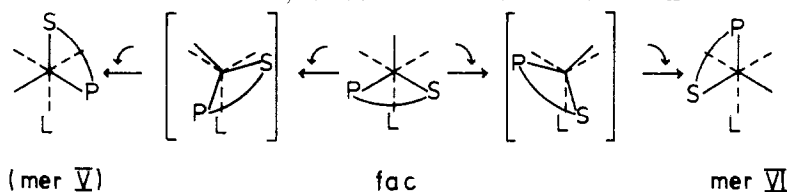


Eine Disubstitution wurde nur mit Trimethylphosphit am Mangankomplex beobachtet. Der entstehende Dicarbonylkomplex **8c** nimmt die *all-cis*-Konfiguration I mit L *trans* zum Chelat-Phosphoratom ein [17]. Die alternative *cis*-Form II (L *trans* zu S) sowie die beiden möglichen *trans*-Anordnungen (III, IV) sind sterisch ungünstig. Der entsprechende Bis(triphenylphosphit)-Komplex ist weder thermisch noch photochemisch zugänglich. Auch die Umsetzung von *mer,trans*- $\text{BrMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  [19] mit dem Phosphinothioformimidat-Liganden führt nicht zum Disubstitutionsprodukt, sondern unter Eliminierung von 1 mol  $\text{P}(\text{OPh})_3$  zum meridionalen Komplex **7b**. Die Trisubstitution von  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  ist wegen des grösseren Atomradius des Rheniums thermodynamisch begünstigt, erfordert aber eine höhere Aktivierungsenergie [18]. Dies mag der Grund sein, warum die Darstellung eines zu **8c** analogen Rheniumkomplexes nicht gelang.

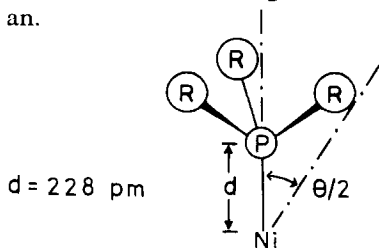
Während die meridionalen Komplexe **2b**, **7b**, **8b**, **10b** säulenchromatographisch vorgereinigt werden müssen, lassen sich die übrigen Produkte direkt umkristallisieren. Die Manganverbindungen sind blass bis intensiv gelb gefärbt, die Rheniumkomplexe farblos. Alle Komplexe ausser **3a,b** sind im festen Zustand luftstabil.

## 2. Diskussion des stereochemischen Verlaufs

Bei der CO-Substitution an oktaedrischen Komplexen nach dem  $S_N1$ -Mechanismus hängt der primäre Reaktionsschritt von der  $\pi$ -Akzeptorstärke der vorhandenen Liganden ab [2]. Die Substitution verläuft über einen quadratisch-pyramidalen Übergangszustand, wobei eine der zueinander *trans*-ständigen Carbonylgruppen bevorzugt abdissoziiert, so dass für den substituierten Komplex die faciale Anordnung resultiert [17–19]. Für die Annahme der Dissoziation einer Metall–Chelat-Bindung als einleitenden Schritt [5,12] gibt es im vorliegenden Fall keinen Hinweis. Aus sterischen Gründen stellt das *fac*-Isomere in der Regel die thermodynamisch instabilere Form dar, so dass sich eine Umlagerung in die *mer*-Form anschliesst [17–19]. Schenk und Müller [11] konnten an Diphosphinoethan-Olefin-Komplexen der VI. Nebengruppe nachweisen, dass die Aktivierungsentropie der *fac-mer*-Isomerisierung negativ ist. Damit läuft die Umlagerung entgegen früheren Vorstellungen [19] nicht unter Ligand-Dissoziation, sondern nach einem intramolekularen "Twist"-Mechanismus [20] ab. Bei Komplexen mit unsymmetrischem Chelatliganden ist grundsätzlich die Ausbildung zweier meridionaler Formen möglich. Im Falle der Phosphinothioformimidat-Komplexe bietet die *mer*-Form V mit L in *trans*-Anordnung zum Schwefel im Vergleich zum *fac*-Isomeren keinen sterischen Vorteil, so dass die *mer*-Form VI anzunehmen ist.



Wie die präparativen Ergebnisse zeigen, werden Substitutionsreaktionen an Mangan- und Rhenium-Chelatkomplexen mit Phosphinothioformimidat-Liganden überwiegend von sterischen Faktoren und weniger durch elektronische Parameter wie die  $\pi$ -Akzeptorstärke des eintretenden Liganden beeinflusst [21]. Deshalb führen thermische und photochemische Anregung gewöhnlich zum gleichen Reaktionsprodukt, während beispielsweise bei den Stannandithiocarboxylato-*S,S*-Komplexen ausgeprägte Unterschiede festzustellen sind [12]. Die Auswirkung der Raumerfüllung phosphororganischer Liganden auf die Komplexstabilität und -reaktivität wurde von Tolman [16] am  $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -System quantitativ erfasst. Der Parameter  $\theta$  drückt den Öffnungswinkel des Kegels aus, der vom Metallatom und der Peripherie der Substituenten des Phosphin-Liganden beschrieben wird. Der geometrischen Konstruktion wird ein Kalottenmodell mit den Van der Waals-Radien der Substituenten und einem mittleren Ni–P-Abstand von 228 pm zugrundegelegt. Bei Phosphinen mit verschiedenen Resten gibt man den Mittelwert der einzelnen Substituentenwinkel an.



Ligand	$\theta$ (°)
$\text{P}(\text{OMe})_3$	107
$\text{P}(\text{OPh})_3$	128
$\text{HPPH}_2$	128
$\text{PEt}_3$	132
$\text{MePPh}_2$	136
$\text{PPh}_3$	145
$\text{PCy}_3$	170

Mittelwert für gemischt substituierte Phosphine  $PR^1R^2R^3$ :

$$\theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2}$$

Der Vergleich mit dem stereochemischen Verlauf der Substitution an Diphosphinoalkan-Chelatkomplexen von Metallhexacarbonylen [5,11] zeigt die grosse Ähnlichkeit der beiden Chelatsysteme auf; dem Einfluss des Schwefels im *P,S*-Liganden kommt nur untergeordnete Bedeutung zu. Dies steht in scharfem Kontrast zur Substitution von Mangan- und Rheniumkomplexen mit *S,S*-Chelatliganden wie  $R_2PS_2^-$  [8],  $RCS_2^-$  [7,12] und  $ROCS_2^-$  [10] sowie dem *S,N*-Chelatliganden  $RC(S)NMe^-$  [9]. In allen Fällen entsteht ausschliesslich das *fac*-Isomere, und die Dissubstitution führt zur *trans*-Anordnung der eintretenden Liganden. Die thermodynamische Stabilität der *fac*-Form tritt deutlich bei der photochemischen Substitution des Stannandithiocarboxylat-Komplexes  $(CO)_4MnS_2CSnPh_3$  mit Tricyclohexylphosphin zutage, denn hier lagert sich die primäre *mer*-Form in Lösung in das *fac*-Isomere um [12]. Der räumliche Anspruch der *S,S*- und *S,N*-Chelatliganden ist wesentlich geringer als derjenige von *P,S*-Liganden, bei denen die Phosphino-Gruppe den stereochemischen Ablauf der Substitution steuert.

### 3. Schwingungsspektren

Die Stereoisomeren von Tricarbonylkomplexen mit unsymmetrischem Chelatliganden besitzen die Lokalsymmetrie  $C_s$  (*mer*) bzw.  $C_1$  (*fac*), so dass drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten sind. In der *mer*-Form sind die Dipolmoment-Änderungen der einzelnen Normalschwingungen stärker differenziert, und man beobachtet das typische Absorptionsmuster mit wechselnden Intensitäten [19] (s.

TABELLE 1

IR-DATEN (in  $cm^{-1}$ ) DER SUBSTITUTIONSKOMPLEXE 1-12

Verbindung	$\nu(CO)$ ; $CHCl_3$ -Lsg.			$\nu(CO)$ ; fest, KBr			$\nu(C=N)$ ; fest, KBr
<b>1b</b>	2031w,	1953vs,	1909m	2032w,	1950vs,	1908s	1571m
<b>2b</b>	2021w,	1940vs,	1895m	2022w,	1943vs,	1885s	1570m
<b>3a</b>	2012vs,	1944s,	1907ms	2004vs,	1941/1931vs,	1906vs	1567m
<b>3b</b>	2025w,	1944vs,	1902m	2022w,	1940vs,	1891s	1573m
<b>4a</b>	2017vs,	1951s,	1914ms	2001vs,	1942vs,	1898vs	1582m
<b>4b</b>	2031w,	1952vs,	1908m	2032w,	1941vs,	1896s	1564m
<b>5a</b>	2035vs,	1975s,	1928ms	2037vs,	1962vs,	1928vs	1598m
<b>6a</b>	2020vs,	1955s,	1918ms	2022vs,	1958vs,	1915vs	1578m
<b>7a</b>	2030vs,	1970s,	1932ms	2030vs,	1968vs,	1918vs	1570m
<b>7b</b>	2046w,	1974vs,	1932m	2043w,	1975vs,	1925s	1570m
<b>8a</b>	2025vs,	1962s,	1923ms	2020vs,	1970vs,	1921vs	1576m
<b>8b</b>	2041w,	1965vs,	1923m	2039w,	1957vs,	1910s	1570m
<b>8c</b>		1965vs,	1883vs		1965vs,	1875vs	1580m
<b>9b</b>	2032w,	1954vs,	1911m	2023w,	1944vs,	1910s	1553m
<b>10a</b>	2026vs,	1962s,	1924ms	2019vs,	1960vs,	1920vs	1539m
<b>10b</b>	2040w,	1962vs,	1920m	2040w,	1957vs,	1915s	1548m
<b>11a</b>	2026vs,	1951s,	1910ms	2022vs,	1950vs,	1902vs	1573m
<b>12a</b>	2035vs,	1959s,	1916ms	2032vs,	1968vs,	1920vs	1580m

Tab. 1). Der langwelligste Übergang ist der CO-Gruppe *trans* zum Chelat-Schwefelatom (schlechtester  $\pi$ -Akzeptor) zuzuordnen und sollte am wenigsten von der  $\pi$ -Akzeptorstärke des Liganden L beeinflusst werden. Umgekehrt sollte die stärkste Frequenzabhängigkeit für die zu L *trans*-ständige CO-Gruppe im facialen Isomeren zu erwarten sein. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass das gesamte  $M(\text{CO})_3$ -Gerüst gleichmässig von den elektronischen Eigenschaften des Liganden L beeinträchtigt wird. Man beobachtet innerhalb der *mer*- bzw. *fac*-Reihe generell eine Zunahme der  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen mit wachsender  $\pi$ -Akzeptorstärke von L. Daraus ergibt sich folgende Anordnung der hier eingesetzten Liganden nach ansteigenden Wellenzahlen:



Ausser dem Kegelwinkel  $\theta$  hat Tolman [16] für die elektronischen Eigenschaften von Organophosphor-Liganden den Parameter  $\chi$  eingeführt, der ein quantitatives Mass für die Donor-Akzeptor-Wirkung im System  $\text{LNi}(\text{CO})_3$  darstellt. Als Bezugspunkt dient der Tri-*t*-butylphosphin-Komplex.

$$\chi(\text{PR}_3) = \nu(\text{CO})(A_1) - 2056.1 \text{ (cm}^{-1}\text{)} [22]$$

Vergleicht man die  $\chi$ -Werte der hier verwendeten Liganden mit obiger Anordnung, so erhält man dieselbe Reihenfolge, nur  $\text{ClPPh}_2$  und  $\text{P(OPh)}_3$  sind vertauscht.

Die  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Frequenzen des Chelatliganden zeigen keine systematische Abhängigkeit von der  $\pi$ -Acidität des Substituenten. Sie liegen für die *N*-Methyl-derivate mit  $1564\text{--}1589 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich des unsubstituierten Tetracarbonyl-Komplexes ( $1572 \text{ cm}^{-1}$  [15]); allein der  $\text{ClPPh}_2$ -Komplex **5a** weist eine kurzweilige Verschiebung auf.

#### 4. Kernresonanzspektren

##### <sup>1</sup>H-NMR

Chemische Verschiebung ( $\delta$  3.38–3.46 ppm) und Phosphor-Kopplungskonstante ( $^4J(\text{P}'\text{H})$  2.6–2.9 Hz) der *N*-Methylgruppe der substituierten Komplexe liegen im Bereich der Ausgangsverbindungen [15,23] (s. Tab. 2). Nur der Rheniumkomplex **12a** weist eine geringfügige Hochfeldverschiebung des *N*-Methylsignals auf, das im  $\text{ClPPh}_2$ -Mangankomplex **5a** leicht entschirmt wird; ferner ist  $^4J(\text{P}'\text{H})$  in **5a** stark verringert. In den meridionalen Komplexen **3b**, **4b** ist die Phosphor-Kopplung generell kleiner als in den zugehörigen facialen Isomeren **3a**, **4a**. Die Alkylsignale der Phosphin- und Phosphit-Substituenten in **3a**, **b**, **4a**, **b**, **8a**, **b** und **10a**, **b** zeigen beim Übergang vom *fac*- zum *mer*-Isomeren eine Entschirmung um 0.2–0.5 ppm, die wohl auf den grösseren Abstand zur  $\text{PPh}_2$ -Gruppe des Chelatliganden in der meridionalen Form zurückzuführen ist. Die stärkere Abschirmung des facialen  $\text{P(OMe)}_3$ -Substituenten bewirkt im Rheniumkomplex **12a** und im disubstituierten Mangankomplex **8c** eine Überlagerung des *N*-Methyl- und *O*-Methyl-Dubletts. Das P–H-Signal von **6a** erscheint im 400 MHz-Spektrum als Dublett von Dubletts mit Zentrum bei  $\delta$  5.39 ppm; in der 80 MHz-Aufnahme sind die vier Linien von den Phenyl- und *N*-Methylsignalen überlagert.

Spinsysteme höherer Ordnung stellen die  $\text{P-C}_2\text{H}_5$ -Signale der isomeren Triethylphosphin-Komplexe **3a**, **b** dar (s. Fig. 1). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der *mer*-Form **3b** zeigt für die Methylenprotonen ein Pseudo-Quintett und für die Methylgruppen ein

TABELLE 2

 $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - UND  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER SUBSTITUTIONSKOMPLEXE  $(\text{CO})_3\text{LMSC}(\text{NR})\text{-PPh}_2$  (1–12: a facial, b meridional)

Ver- bindung	L	$^1\text{H}$ -NMR <sup>a</sup>		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR <sup>a</sup>		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR <sup>b</sup>		
		$\delta(\text{N-CH}_3)$	$\delta(\text{P-Alkyl})$	$\delta(\text{N-CH}_3)$	$\delta(\text{P-Alkyl})$	$\delta(\text{P}')$	$\delta(\text{P})$	$\Delta\delta$ <sup>c</sup>
<b>1b</b>	PPh <sub>3</sub>	3.38 d (2.9)		38.9 d (20.0)		46.8 d (19)	65.8 d	71.2
<b>2b</b>	PCy <sub>3</sub>	3.43 d (2.9)	2.24–1.05 m	37.6 d (16.3)	29.7–26.2 m	53.7 d (14)	63.8 d	52.5
<b>3a</b>	PEt <sub>3</sub>	3.39 d (2.9)	1.95–1.14 m <sup>d</sup>	39.0 d (17.0)	17.4 dd <sup>e</sup> (21.4, 2.0)	39.3 d <sup>f</sup> (46)	33.5 d <sup>f</sup>	53.9
			0.95 dt <sup>g</sup> (15.2; 7.6)		7.7 d (4.0)			
<b>3b</b>	PEt <sub>3</sub>	3.38 d (2.3)	1.87 dq <sup>h</sup> (7.6, 7.6)	39.0 d (20.0)	20.7 d (24.0)	48.8 d <sup>f</sup> (11)	50.9 d <sup>f</sup>	71.3
			1.16 dt <sup>g</sup> (15.2, 7.6)		7.5 s			
<b>4a</b>	MePPh <sub>2</sub>	3.46 d (2.6)	1.47 d (7.6)	39.2 d (16.8)	11.6 dd <sup>e</sup> (24.4, 2.0)	38.9 d (45)	27.7 d	55.8
<b>4b</b>	MePPh <sub>2</sub>	3.38 d (2.4)	2.09 d (7.3)	38.2 d (17.0)	18.9 d (27.8)	47.7 <sup>i</sup> (17)		75.8
<b>5a</b>	CIPPh <sub>2</sub>	3.55 d (1.8)		46.8 d (11.0)		102.9 d <sup>f</sup> (53)	100.4 d <sup>f</sup>	(18.9)
<b>6a</b>	HPPh <sub>2</sub>	3.43 d (2.6)	5.39 dd <sup>k</sup> (350, 13.4)	38.9 d (17.5)		47 <sup>f,i</sup>	45 <sup>f,i</sup>	(81.5)
<b>7a</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	3.42 d (2.9)		38.5 (18.0)		39 d (60)	155 <sup>l</sup>	29
<b>7b</b>	P(OPh) <sub>3</sub>	3.38 d (2.7)		38.9 d (18.3)		44 d (60)	175 <sup>l</sup>	49
<b>8a</b>	P(OMe) <sub>3</sub>	3.42 d (2.9)	3.52 d (10.2)	38.8 d (17.6)	52.8 d (8.1)	41 d (60)	163 <sup>l</sup>	23
<b>8b</b>	P(OMe) <sub>3</sub>	3.40 d (2.9)	3.74 d (11.3)	38.9 d (18.2)	52.4 d (8.0)	48.2 d (50)	187 <sup>l</sup>	47
<b>8c</b> <sup>m</sup>	P(OMe) <sub>3</sub>	3.39 d (2.6)	3.44 d <sup>n</sup> (10.0)	38.9 d (17.0)	51.8 d (6.0)	51.6 t <sup>p</sup>	163.1 dd <sup>n</sup> (102, 70)	23.1
			3.69 d <sup>o</sup> (10.9)		52.5 d (8.0)		193.6 dd <sup>o</sup> (102, 70)	53.6
<b>9b</b>	PPh <sub>3</sub>					48.4 d (20)	54.3 d	59.7
<b>10a</b>	P(OMe) <sub>3</sub>		3.51 d (10.2)		52.9 d (8.1)	41.9 d (70)	163 <sup>l</sup>	23
<b>10b</b>	P(OMe) <sub>3</sub>		3.70 d (11.3)		52.4 d (5.1)	48.0 d (50)	188 <sup>l</sup>	48
<b>11a</b>	PPh <sub>3</sub>	3.21 d (2.7)		37.9 d (17.5)		–8.9 d (27)	4.2 d	9.6
<b>12a</b>	P(OMe) <sub>3</sub>	3.41 d (2.8)	3.45 d (10.8)	37.8 d (17.5)	52.5 d (6.1)	–5.6 d (37)	118.8 d	–21.8

<sup>a</sup> CDCl<sub>3</sub>-Lsg., int. TMS-Standard,  $\delta$ (ppm),  $|J|$ (Hz); Kopplungskonstanten <sup>n</sup> $J(\text{PH})$  und <sup>n</sup> $J(\text{PC})$  in Klammern. <sup>b</sup> CHCl<sub>3</sub>-Lsg., ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Standard. P' = Chelat-Phosphor, P = Substituent-Phosphor; in Klammern <sup>2</sup> $J(\text{PP}')$ . <sup>c</sup> Koordinationsverschiebung von P (Werte der freien Liganden aus Lit. 25; pos. Vorzeichen: Entschirmung). <sup>d</sup> Multiplett der CH<sub>2</sub>-Gruppe (400 MHz), s. Fig. 1. <sup>e</sup> Kopplung mit P und P'. <sup>f</sup> AB-Spinsystem, Zuordnung nicht gesichert. <sup>g</sup> CH<sub>3</sub>-Gruppe, s. Text und Fig. 1. <sup>h</sup> CH<sub>2</sub>-Signal (400 MHz), s. Text. <sup>i</sup> Pseudo-Triplett, Kopplungskonstante geschätzt. <sup>k</sup> PH-Signal (400 MHz), Kopplung mit P und P'. <sup>l</sup> Breite Signale, Kopplung nicht aufgelöst. <sup>m</sup> Disubstituierter Komplex. <sup>n</sup> Phosphit-Ligand *cis* zu P'. <sup>o</sup> Phosphit-Ligand *trans* zu P'. <sup>p</sup> Pseudo-Triplett, <sup>2</sup> $J(\text{PP}')$  70 Hz (vgl. Text).

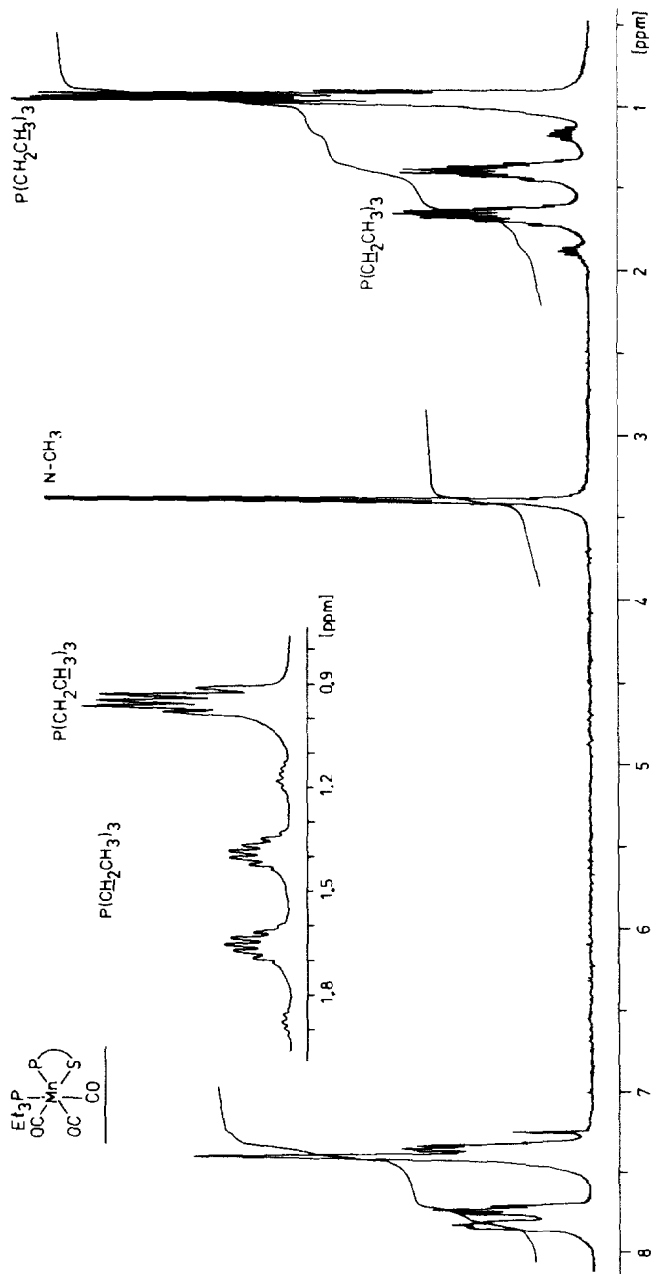


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) des *fac*-Triethylphosphin-Komplexes **3a** (Lsg.  $\text{CDCl}_3$ ).



symmetrisches Fünflinien-Signal mit dem Intensitätsverhältnis 1/2/2/2/1. Die Multipletts lassen sich unter der Annahme von  $|^2J(\text{PH})| = |^3J(\text{HH})|$  und  $|^3J(\text{PH})| = 2|^3J(\text{HH})|$  näherungsweise nach 1. Ordnung analysieren. Im *fac*-Isomeren **3a** ist für die *P*-Ethylgruppe ein  $ABC_3X$ -Spinsystem zu erwarten, da die Methylenprotonen wegen des Asymmetriezentrums am Metall diastereotop werden [24]. Der komplexe *AB*-Teil erscheint im 400 MHz-Spektrum zu vier siebenfachen Multipletts symmetrisch angeordnet, wobei der Abstand der mittleren Signalgruppen grösser ist als derjenige der äusseren Peaks. Während hier keine einfache Analyse möglich ist, lässt sich das Multiplett der Methylgruppen ähnlich wie für **3b** interpretieren.

### $^{13}\text{C-NMR}$

Chemische Verschiebung und Phosphorkopplung  $^3J(\text{P}'\text{C})$  der *N*-Methylgruppe des Chelatliganden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weisen ähnliche Trends auf wie die entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Werte des  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Komplexes:  $\delta$  38.6 ppm,  $^3J(\text{P}'\text{C})$  18 Hz [15,23]). Als einzige Verbindung zeigt wiederum der  $\text{ClPPh}_2$ -Komplex **5a** mit  $\delta$  46.8 ppm und  $^3J(\text{P}'\text{C})$  11 Hz eine stärkere Abweichung. Die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtete Entschirmung der *P*- und *O*-Alkylsignale von **3b**, **4b** und **8b** gegenüber den facialen Isomeren lässt sich auch im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum nachweisen. Bemerkenswert ist die Feinaufspaltung des  $\text{P-CH}_3$ - bzw.  $\text{P-CH}_2$ -Signals in den facialen Komplexen **3a** und **4a** durch *cis*-Kopplung mit dem Chelat-Phosphor ( $^3J(\text{P}'\text{C})$  2 Hz). Die entsprechende *trans*-Kopplung der meridionalen Isomeren **3b**, **4b** ist nicht aufgelöst. In den meisten Fällen sind die Signale der quartären C-Atome der CO- und CN-Gruppen infolge zu geringer Intensität nicht zu beobachten.

### $^{31}\text{P-NMR}$

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Mangankomplexe sind bei Raumtemperatur wegen des  $^{55}\text{Mn}$ -Kernquadrupolmoments schlecht aufgelöst und weisen eine hohe Signalbreite auf [1]. Erst bei  $-50^\circ\text{C}$  ist die Linienbreite so weit verringert, dass sich die  $^2J(\text{PP}')$ -Kopplungen (mit Ausnahme des  $\text{HPPh}_2$ -Komplexes **6a**) auswerten lassen. Die beiden Phosphorsignale sind im allgemeinen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung eindeutig zuzuordnen (s. Tab. 2, Vergleichswerte der Ausgangskomplexe:  $\text{Mn}(\text{CO})_4$  29–43 ppm,  $\text{Re}(\text{CO})_4$  –5 bis –9 ppm [15,23]). Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von **3a**, **b**, **4b**, **5a** und **6a** müssen als *AB*-Spinsystem interpretiert werden; die Signalzuordnung ist nicht immer schlüssig.

Die Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  der Alkyl- und Arylphosphin-Liganden fallen im Mittel etwas grösser aus als diejenigen der Phosphite. Generell beobachtet man bei den meridionalen Komplexen gegenüber den facialen Isomeren eine Entschirmung des Substituenten-Phosphors P um ca. 20 ppm; für den Chelat-Phosphor P' ist dieser Effekt schwächer ausgeprägt [25].

Die  $^2J(\text{PP}')$ -Kopplungskonstanten der Phosphit-Komplexe **7a**, **b**, **8a**, **b** und **10a**, **b** betragen 50–70 Hz; im Rheniumkomplex **12a** ist die Kopplung auf 37 Hz verringert. Während sich hier die Kopplungskonstanten für das *fac*- und *mer*-Isomere nicht wesentlich unterscheiden, findet man bei den  $\text{PEt}_3$ - und  $\text{MePPh}_2$ -Komplexen **3a**, **b** bzw. **4a**, **b** in der facialen Form einen grösseren Betrag von  $^2J(\text{PP}')$  als in der *mer*-Form.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des disubstituierten Trimethylphosphit-Komplexes **8c** lässt sich als *ABX*-Spinsystem interpretieren, das wegen des gleichen Betrages der *cis*- und *trans*- $^2J(\text{PP}')$ -Kopplungskonstanten eine höhere Symmetrie aufweist und

näherungsweise nach 1. Ordnung zu analysieren ist. Das Signal des Chelat-Phosphors  $P'(P_X)$  entartet zu einem Pseudo-Triplett, und die beiden Phosphit-Signale  $P_A$  und  $P_B$  ergeben jeweils ein Dublett von Dubletts.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Synthese der Ausgangsverbindungen  $(CO)_4MSC(NR)PPh_2$  (M = Mn: R = Me, Ph; M = Re: R = Me) siehe Lit.

TABELLE 3

MOLMASSEN, ANALYTISCHE DATEN, AUSBEUTEN UND SCHMELZPUNKTE DER SUBSTITUTIONSKOMPLEXE 1–12

Verbindung	Molmasse (Gef.(ber.)) <sup>a</sup>	Analysen (Gef.(ber.)(%)				Ausbeute (%)	Schmelzpunkt (Zers.(°C))
		C	H	N	S		
<b>1b</b>	659 (659.74)	63.91 (63.74)	4.48 (4.28)	2.22 (2.12)	4.83 (4.86)	52	165–168 (190)
<b>2b</b>	677 (677.71)	62.37 (62.03)	7.03 (6.84)	2.05 (2.07)	5.06 (4.73)	38	– (155)
<b>3a</b>	515 (515.43)	54.06 (53.81)	5.59 (5.48)	2.89 (2.72)	6.41 (6.22)	61	105–108 (165)
<b>3b</b>	515 (515.43)	53.71 (53.81)	5.42 (5.48)	2.68 (2.72)	6.57 (6.22)	54	81–84 (150)
<b>4a</b>	597 (597.49)	60.53 (60.31)	4.51 (4.39)	2.38 (2.34)	5.61 (5.37)	59	127–130 (Zers.)
<b>4b</b>	597 (597.49)	60.54 (60.31)	4.62 (4.39)	2.37 (2.34)	5.21 (5.37)	57	123–126 (Zers.)
<b>5a<sup>b</sup></b>	617 (617.92)	56.18 (56.37)	3.64 (3.75)	2.12 (2.27)	5.37 (5.19)	61	165–168 (Zers.)
<b>6a</b>	583 (583.44)	59.91 (59.70)	4.33 (4.15)	2.21 (2.40)	5.46 (5.50)	48	119–122 (135)
<b>7a</b>	707 (707.56)	59.67 (59.41)	4.12 (3.99)	2.04 (1.78)	4.79 (4.53)	62	102–105 (145)
<b>7b</b>	707 (707.56)	59.29 (59.41)	3.77 (3.99)	1.77 (1.78)	4.79 (4.53)	35	112–115 (Zers.)
<b>8a</b>	521 (521.35)	46.35 (46.08)	4.42 (4.25)	2.71 (2.69)	6.32 (6.15)	54	97–100 (130)
<b>8b</b>	521 (521.35)	45.82 (46.08)	4.43 (4.25)	2.73 (2.69)	6.34 (6.15)	39	86–89 (Zers.)
<b>8c</b>	617 (617.42)	42.74 (42.79)	4.89 (5.06)	2.21 (2.27)	5.52 (5.19)	48	130–133 (170)
<b>9b</b>	721 (721.64)	66.40 (66.58)	4.39 (4.19)	1.91 (1.94)	4.25 (4.44)	57	150–153 (160)
<b>10a</b>	583 (583.42)	51.23 (51.47)	4.36 (4.15)	2.35 (2.40)	5.34 (5.50)	56	110–113 (130)
<b>10b</b>	583 (583.42)	51.91 (51.47)	5.20 (4.15)	2.32 (2.40)	5.34 (5.50)	34	95–99 (115)
<b>11a</b>	791 (790.83)	53.02 (53.16)	3.70 (3.57)	1.77 (1.77)	3.87 (4.05)	62	– (175)
<b>12a</b>	653 (652.61)	36.87 (36.81)	3.65 (3.40)	2.10 (2.15)	5.10 (4.91)	58	115–118 (155)

<sup>a</sup> MS, FD-Methode, bezogen auf <sup>55</sup>Mn, <sup>187</sup>Re und <sup>35</sup>Cl. <sup>b</sup> Analysen-Wert für Cl: gef. 5.68 (ber. 5.74)%.

15. Die eingesetzten Organophosphor-Liganden wurden käuflich erworben oder nach Literaturvorschriften (HPPPh<sub>2</sub> [26], MePPh<sub>2</sub> [27]) dargestellt. Die Substitution wurde IR-spektroskopisch auf Vollständigkeit geprüft. Für die säulenchromatographischen Trennungen verwendeten wir ausgeheiztes Kieselgel (Fa. Merck-Schuchardt).

IR: Infrarot-Spektralphotometer 598 von Perkin-Elmer mit Datenstation 3600. NMR: Bruker WP 80, HFX 90 und WM 400. Massenspektren: Varian MAT 711 A (Felddesorptionsmethode, 8 kV).

*Darstellung der monosubstituierten fac-Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe 3a–8a und 10a–12a*

Zu einer Lösung von 0.8–1.7 g (2–3 mmol) des Ausgangskomplexes (CO)<sub>4</sub>MSC(NR)PPh<sub>2</sub> (M = Mn, Re) in 50 ml THF tropft man die äquimolare (**6a**, **8a**, **10a–12a**) bzw. 1.3 bis 1.5-fache molare Menge (**3a–5a**, **7a**) Ligand in 30 ml THF zu. Die Reaktionszeiten betragen für **3a–5a**, **7a**, **8a** und **10a** 10–12 h bei Raumtemperatur, für **6a** 2 h unter Rückfluss und für **11a**, **12a** 10–12 h unter Rückfluss. Nach vollständiger Umsetzung wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Diethylether/n-Hexan (**3a–8a**, **10a**) bzw. CHCl<sub>3</sub>/n-Hexan (**11a**) oder CCl<sub>4</sub>/n-Hexan (**12a**) umkristallisiert.

*Darstellung der monosubstituierten mer-Tricarbonylmangan-Komplexe 1b–4b, 7b–10b*

Zu einer Lösung von 0.9–1.5 g (2–3 mmol) des Ausgangskomplexes (CO)<sub>4</sub>MnSC(NR)PPh<sub>2</sub> in 50 ml THF tropft man die äquimolare (**1b**, **2b**, **7b–10b**) bzw. 1.3–1.5-fache molare Menge (**3b**, **4b**) Ligand in 30 ml THF. Die Reaktionszeiten betragen für **1b** und **7b–10b** 6–8 h unter Rückfluss, für **3b**, **4b** 10–12 h unter Rückfluss und für **2b** 1 h unter UV-Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe TQ 150, Hanau). Nach beendeter Reaktion wird die Lösung vollständig eingedampft. **2b**, **7b**, **8b**, **10b** werden säulenchromatographisch vorgereinigt (Fließmittel: Diethylether/n-Hexan 2/1); das Produkt befindet sich in der ersten, blassgelben Fraktion. **1b**, **4b**, **7b–10b** werden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **2b** und **3b** aus Diethylether umkristallisiert.

*Darstellung des disubstituierten Mangankomplexes 8c*

Zu 1.28 g (3.0 mmol) (CO)<sub>4</sub>MnSC(NMe)PPh<sub>2</sub> in 50 ml THF tropft man 1.58 ml (6 mmol) P(OMe)<sub>3</sub> in 30 ml THF gelöst zu. Nach 6–8 h Erhitzen am Rückfluss, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Diethylether erhält man 0.89 g (48%) **8c**. Systematischer Name [28]: *ab*-Dicarbonyl-*dc*-[1-(diphenylphosphino)-*N*-methylthioformimidato-*S, P*]-*ef*-bis(trimethylphosphit)mangan(I).

Die analytischen Daten aller Substitutionskomplexe sind in Tab. 3 zusammengestellt.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung und die Leihgabe eines IR-Spektrometers mit Rechneranschluss.

**Literatur**

- 1 D. Rehder, V. Pank, U. Kunze und A. Bruns, Inorg. Chim. Acta, im Druck.
- 2 F. Basolo und R.G. Pearson, Mechanismen in der anorganischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 432 ff.

- 3 R.J. Angelici und J.R. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5586; J.R. Graham und R.J. Angelici, *ibid.*, 87 (1965) 5590.
- 4 R.J. Angelici und J.R. Graham, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 988; J.R. Graham und R.J. Angelici, *ibid.*, 6 (1967) 992.
- 5 L.W. Houk und G.R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2119; G.R. Dobson und L.W. Houk, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 287; G.C. Faber und G.R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 584; *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 479.
- 6 G.R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 90; G.R. Dobson und G.C. Faber, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 87; G.R. Dobson und A.J. Rettenmaier, *ibid.*, 6 (1972) 507.
- 7 E. Lindner und R. Grimmer, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 493.
- 8 E. Lindner und H. Berke, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 767; *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) 145.
- 9 E.W. Abel und I.D.H. Towle, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 253.
- 10 K.G. Steinhäuser, Dissertation, Univ. Hamburg 1980.
- 11 W.A. Schenk und H. Müller, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3618.
- 12 U. Kunze und T. Hättich, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3071.
- 13 H.P.M.M. Ambrosius, J. Willemse, J.A. Cras, W.P. Bosman und J.H. Noordik, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2672.
- 14 K.G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 355.
- 15 U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, 215 (1981) 187.
- 16 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953; 92 (1970) 2957; *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 17 R.H. Reimann und E. Singleton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 841.
- 18 R.H. Reimann und E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 309.
- 19 R.J. Angelici, F. Basolo und A.J. Poe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2215.
- 20 K.F. Purcell und J.C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders Company, Philadelphia 1977, S. 764 ff.
- 21 W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2812.
- 22 T. Bartik, T. Himmler, H.G. Schulte und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 29.
- 23 A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 177.
- 24 W. Peters und G. Hägele, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 96.
- 25 G.M. Kosolapoff und L. Maier (Hrsg.), *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 26 D. Wittenberg und H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1064.
- 27 W. Meisenheimer, *Liebigs Ann. Chem.*, 449 (1926) 227.
- 28 Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie (Deutsche Ausgabe), Band 2: Regeln für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie 1970.