

## Oxidative Addition von Thiolen an Stibinidenkomplexe

**Anthonie Lombard, Gottfried Huttner \***

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,  
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

**und Kaspar Evertz**

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität Konstanz, Postfach 5560,  
 D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. Februar 1988)

### Abstract

The stibinidene complex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbSPh}$  (**1**) ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) could not be obtained from the reaction of the iodostibinidene complex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbI}$  (**2**) with thiophenol. Instead, **2** reacts with thiophenol to give the product of an oxidative addition process,  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSb}(\text{SPh})_3$  (**3**) and the radical complex,  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSPh}$  (**4**). The compounds **3** and **4** could also be obtained from the reaction of  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnTHF}$  with  $\text{Sb}(\text{SPh})_3$ . The structure of **3** has been determined by X-ray crystallography.

### Zusammenfassung

Der Stibinidenkomplex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbSPh}$  (**1**) ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) konnte bei der Reaktion des Iodstibiniden-Komplexes  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbI}$  (**2**) mit Thiophenol nicht erhalten werden. Statt dessen reagiert **2** mit Thiophenol zu  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSb}(\text{SPh})_3$  (**3**) – dem Produkt eines oxidativen Additionsprozesses – und zu dem Radikalkomplex  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSPh}$  (**4**). Die Verbindungen **3** und **4** konnten auch aus der Reaktion von  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnTHF}$  mit  $\text{Sb}(\text{SPh})_3$  erhalten werden. Die Kristallstruktur von **3** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

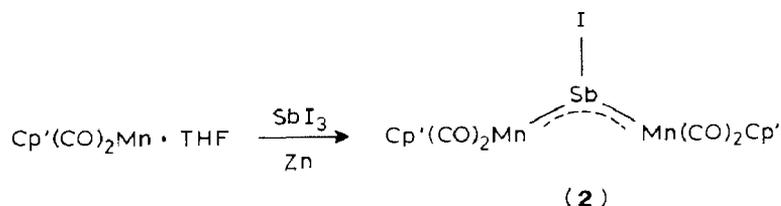
### Einleitung

Eines der charakteristischen Reaktionsmuster von “-inidenkomplexen”  $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{XR}$  ( $\text{L}_n\text{M} = 16\text{-Elektronenfragment}$ , z.B.  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ,  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{X} = \text{P, As, Sb, Bi}$ ) ist ihre Neigung zur Adduktbildung mit Lewis-Basen [1]. Für Chlorbismutiniden-Komplexe ist die Tendenz zur Adduktbildung so stark, dass  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{BiCl}$  im Festkörper über unsymmetrische Chlorbrücken dimerisiert [2]. Bei Phosphiniden- und Arsinidenkomplexen wurde eine solche Dimerisierung

bisher nicht beobachtet [1]. Für  $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{SbSEt}$  wurde aus der sehr unterschiedlichen Farbe des kristallinen Festkörpers und seiner Lösung auf die Bildung von Koordinationsdimeren im Kristall geschlossen [3]. Da der strukturanalytische Beleg in diesem Fall nicht erbracht werden konnte, sollte hier versucht werden, den entsprechenden Nachweis für  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbSPh}$  (**1**) ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) durch Synthese und Strukturanalyse zu führen. Beim Versuch die Verbindung **1** aufzubauen, beobachteten wir mit der oxidativen Addition von RS-Gruppen an das Antimon(I) des Komplexes  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbI}$  (**2**) eine neue Reaktionsweise für Stibinidenkomplexe, über die wir hier berichten.

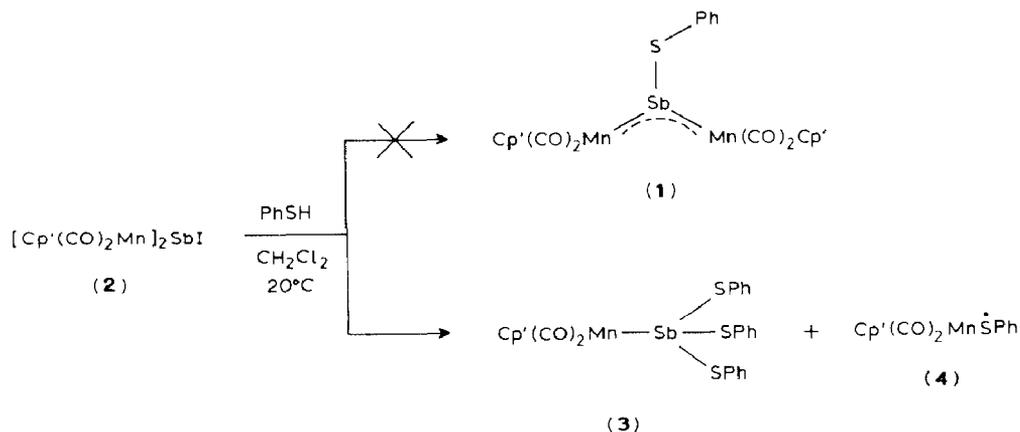
### Ergebnisse und Diskussion

Als potentiell Edukt für den gewünschten Aufbau von **1** wurde  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbI}$  (**2**) hergestellt.



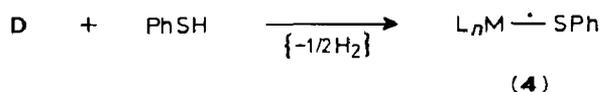
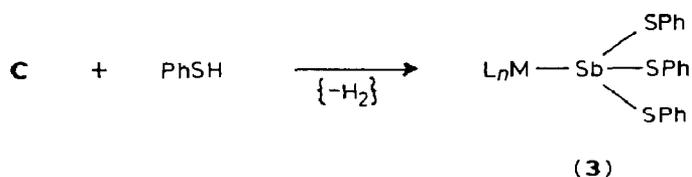
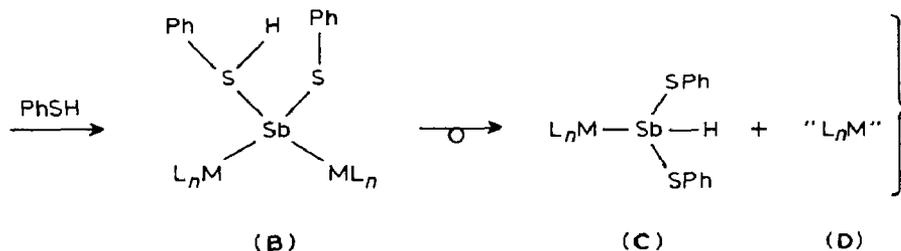
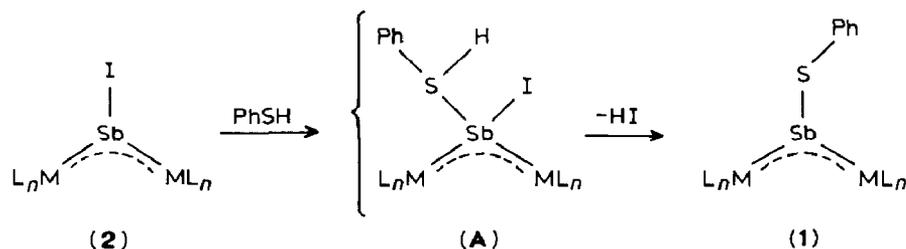
Gegenüber dem früher analog aus  $\text{SbBr}_3$  hergestellten Bromstibinidenkomplex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbBr}$  [3], besitzt **2** den Vorteil relativer Hydrolysebeständigkeit, so dass es durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt werden kann. Die Verbindung **2** hat als kristalliner Festkörper den auf der hohen selektiven Reflektivität beruhenden metallischen Glanz, in Lösung zeigt der purpurfarbene Komplex **2** die für "-inidenkomplexe" typischen intensiven langwelligeren Absorptionsbanden ( $\nu(\text{cm}^{-1})$  17270, 25250;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; wegen der Zersetzlichkeit von **2** konnten keine zuverlässigen Extinktionswerte bestimmt werden). Auch die übrigen spektroskopischen und analytischen Eigenschaften (Experimenteller Teil) belegen seine Identität.

In Analogie zur Reaktion von  $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{SbCl}$  mit  $\text{EtSH}$  zu  $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{SbSEt}$  [3] wurde **2** mit  $\text{PhSH}$  zur Reaktion gebracht. Trotz vielfältiger Variationen der



Reaktionsbedingungen ( $2/\text{PhSH} = 2/1$  bis  $1/10$ ) konnte niemals **1** erhalten werden; stattdessen entstanden die Produkte **3** und **4** in jeweils etwa gleichen molaren Mengen. Auch der Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Hilfsbase oder die Verwendung von  $\text{PhSLi}$  an Stelle von  $\text{PhSH}$  änderten an diesem Ergebnis nichts. Die maximale Ausbeute an **3** (16%) und **4** (23%) wurde bei einem Molverhältnis  $2/\text{PhSH} = 1/6$  erhalten.

**3** enthält mit dem Liganden  $\text{Sb}(\text{SPh})_3$  das Antimon in der Oxidationsstufe III. Als Bildungsmechanismus scheint eine Reaktionsfolge entsprechend Schema 1 wahrscheinlich zu sein.



Schema 1. Vorschlag für die Bildung von **3** und **4**.

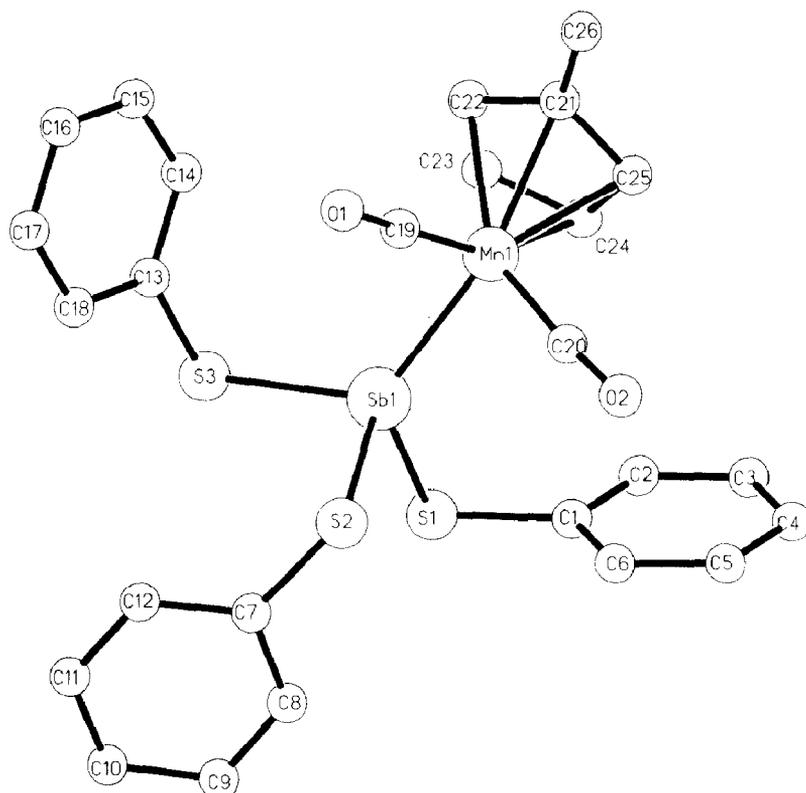


Fig. 1. Die Struktur von **3** im Kristall [6].

Im ersten Schritt dürfte **2** nach dem für "-inidenkomplexe" belegten Additions-Eliminierungsmechanismus [1] über **A** zum Substitutionsprodukt **1** reagieren. **1** kann erneut PhSH anlagern. Das Addukt **B** könnte sich unter oxidativer Addition in **C** umlagern, wobei ein 16-Elektronenfragment,  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$  (**D**), freigesetzt würde. Die Reaktion von **D** mit PhSH zum Radikalkomplex **4** ist bekannt [4]. **C** könnte mit freiem oder komplexgebundenem PhSH unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung zu **3** reagieren. Diese letzte Hypothese ist deswegen nicht unwahrscheinlich, weil der elektronenreiche Stibanyl ligand in **C** nach Abspaltung von {H} ein vergleichsweise stabiles Radikal  $\text{L}_n\text{MSb}(\text{SPh})_2$  bilden könnte [4,5].

Während die Identität von **4** zweifelsfrei durch Vergleich der Eigenschaften von **4**, mit denen von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSPh}]$  [4] gesichert werden konnte, wurde der aus den analytischen Daten für **3** abgeleitete Bau zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse [6\*] gesichert (Fig. 1, Tab. 1).

Bei idealisierter Betrachtungsweise kann **3** als annähernd spiegelsymmetrisch gebaut gelten (Spiegelebene S(2),Sb,Mn); die Torsionswinkel (Tab. 1) belegen diese Aussage. Die unter dieser angenäherten Symmetrie äquivalenten Winkel S(2)–Sb–S(3) und S(2)–Sb–S(1) sind mit  $102.7^\circ$  innerhalb von  $0.1^\circ$  identisch und wesentlich grösser als der "symmetrisch unabhängige" Winkel S(1)–Sb–S(3) ( $89.8(1)^\circ$ ). Wir nehmen an, dass sowohl die ungewöhnlich grossen Winkel von

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter  $N_2$  als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie benützte Kieselgel (Korngrösse 0.06–0.2 mm, Fa. Merck) wurde bei Raumtemperatur in Hockvakuum ( $10^{-2}$  mbar) entgast und mit  $N_2$  beladen.

Massenspektren: Varian MAT-112S/372 (Direkteinlass-System; Datensystem SS 200); IR-Spektren: Perkin-Elmer 938G, NaCl-Küvetten (w = schwach, m = mittel, s = stark);  $^1H$ -NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: intern  $CDCl_3$ , 7.24 ppm, rel. TMS; S = Singulett, M = Multiplett). Bestrahlung: Duranapparat, UV-Lampe Heraeus TQ 150.

### *Darstellung des Iodstibinidenkomplexes 2*

8.8 g (40 mmol)  $Cp'Mn(CO)_3$  werden bei Raumtemperatur 3 h in 200 ml THF bestrahlt. Die rote Lösung wird zu einer Mischung von 7.0 g (14 mmol)  $SbI_3$  [9] und 4 g Zinkstaub gegeben. Die so erhaltene rot-braune Lösung wird 48 h gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand nimmt nach Entfernen von THF eine tief-dunkelblaue Farbe an. Bei der anschliessenden Chromatographie an Kieselgel ( $T - 25^\circ C$ ) wird  $Cp'Mn(CO)_3$  mit n-Pentan herausgewaschen, danach eluiert man eine dunkelblaue Zone (Pentan/ $CH_2Cl_2 = 5/1$ ), die nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation (Pentan,  $-30^\circ C$ ) schwarze Nadeln von **2** ergibt.

Ausbeute: 1.4 g; 17% (bez. auf  $Cp'Mn(CO)_3$ ). Gef.: C, 30.66; H, 2.24.  $C_{16}H_{14}IMn_2O_4Sb$  (628.82) ber.: C, 30.56; H, 2.24%. Schmp.  $81-83^\circ C$  (Zers.).

IR ( $\nu(CO)$ , n-Pentan): 1991m, 1979m, 1945s, 1910m.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 1.4 (S, 6H), 4.1–4.3 (M, 8H). MS [ $m/e$  (rel. Int.)]:  $M^+$  628(9),  $M^+ - 4CO$  516(1),  $(Cp'(CO)_2Mn)_2Sb^+$  501(5),  $(Cp'(CO)Mn)_2Sb^+$  445(2),  $(Cp'Mn)_2Sb^+$  389(4),  $Cp'(CO)_2MnSb^+$  311(22),  $Cp'(CO)MnSb^+$  283(17),  $Cp'MnSb^+$  255(11),  $Cp'_2Mn^+$  213(32),  $MnSb^+$  176(6),  $Cp'Mn^+$  134(100),  $Cp'^+$  79(> 100),  $Mn^+$  55(> 100).

### *Darstellung der Komplexe 3 und 4*

#### *Methode 1: Reaktion von 2 mit Thiophenol*

0.50 g (4.55 mmol) Thiophenol in 20 ml  $CH_2Cl_2$  werden zu 0.56 g (0.89 mmol)  $[Cp'(CO)_2Mn]_2SbI$  (**2**), gelöst in 50 ml  $CH_2Cl_2$ , bei  $25^\circ C$  gegeben. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der erhaltene Rückstand bei  $-25^\circ C$  über Silicagel chromatographiert (Lösungsmittel n-Pentan/Toluol = 10/1 bis 1/1). Nach einer orangen Zone von **3** wird eine tiefblaue Zone (**4**) eluiert. Nach Umkristallisation (Pentan/ $CH_2Cl_2$ ,  $-30^\circ C$ ) werden 0.09 g (16%) **3**, orange Nadeln, und 0.06 g (23%) **4**, schwarze Nadeln, erhalten. (Die Ausbeuten beziehen sich auf **2**).

#### *Methode 2: Reaktion von $Cp'(CO)_2MnTHF$ mit $Sb(SPh)_3$*

3.1 g (14 mmol)  $Cp'Mn(CO)_3$  werden bei Raumtemperatur 3 h in 200 ml THF bestrahlt. Zu der so erhaltenen Lösung von  $Cp'Mn(CO)_2THF$  (70% Umsatz) werden 4.49 g (10 mmol)  $Sb(SPh)_3$  [8] gegeben. Nach zweistündigem Rühren wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wie unter Methode 1 beschrieben chromatographiert. **3**: Ausbeute: 0.68 g (11% bez. auf  $Cp'(CO)_3MnTHF$  (10 mmol)).

Gef.: C, 48.93; H, 3.51;  $C_{26}H_{22}MnO_2S_3Sb$  (639.33) ber.: C, 48.87; H, 3.47%. Schmp. 82–83 °C (Zers.).

IR ( $\nu$ (CO), n-Pentan): 1960s, 1910s.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 1.48 (S, 3H), 3.4–3.6 (M, 4H). MS [ $m/e$  (rel. Int.)]:  $M^+$  638(1),  $M^+ - 2CO$  582(1),  $Sb(SPh)_3^+$  448(2),  $Sb(SPh)_2^+$  339(4),  $SbSPh^+$  230(3),  $SbSC_6H_4^+$  229(5),  $SbS^+$  153(4),  $Cp^+Mn^+$  134(10),  $SPh^+$  109(4),  $Cp'^+$  79(4),  $Ph^+$  77(8),  $Mn^+$  55(100).

4: Ausbeute: 0.69 g (23% bez. auf  $Cp'(CO)_3MnTHF$  (10 mmol)). Gef.: C, 56.07; H, 4.15;  $C_{14}H_{12}MnO_2S$  (299.25) ber.: C, 56.19; H, 4.04%. Schmp. 63–64 °C (Zers.).

IR ( $\nu$ (CO), n-Pentan): 1999m, 1939s. MS [ $m/e$  (rel. Int.)]:  $M^+$  299(2),  $M^+ - 2CO$  243(1),  $Cp^+Mn^+$  134(97),  $Cp'^+$  79(100),  $Mn^+$  55(44).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Einer von uns (A.L.) dankt dem South African Council for Scientific and Industrial Research für eine Beihilfe.

## Literatur

- 1 G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- 2 J. v. Seyerl und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 207.
- 3 U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 281.
- 4  $Cp(CO)_2MnSR$ : A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck und M. Gottlieb, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 1975; A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 317.  $Cp'(CO)_2MnSPh$ : H. Braunwarth, persönliche Mitteilung.
- 5 M.J.S. Gynane, A. Hudson, M.F. Lappert und P.P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2428; W.T. Look und J.S. Vincent, *J. Chem. Phys.*, 67 (1977) 5766; M. Geoffrey, L. Ginet und E.A.C. Lucken, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 5292.
- 6 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52918, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
Messbedingungen: Syntex P3-Diffraktometer,  $Mo-K_\alpha$ ,  $\lambda$  71.069 pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $1 < \dot{\omega} \leq 20^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $3^\circ < 2\theta \leq 50^\circ$ . Strukturlösung SHELXTL (G.M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1984).
- 7  $C_{26}H_{22}MnO_2S_3Sb$ ; Molmasse 639.3; Raumgruppe  $P_{bca}$  (61);  $a$  1036.5(5),  $b$  1578.5(9),  $c$  3184.5(13) pm;  $V$   $5210 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $d_{\text{ber}}$   $1.63 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu$ - $Mo-K_\alpha$   $17.61 \text{ cm}^{-1}$ ;  $T$  210 K; 3060 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ );  $R_1 = 0.064$ ,  $R_2 = 0.064$ .
- 7 B.E.R. Schilling, R. Hoffman und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 8 T.B. Brill und N.C. Campbell, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1884.
- 9 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Bd. 1, 1981, S. 591.