

Preliminary communication

NEUE METHODE ZUR DARSTELLUNG PHOSPHINSUBSTITUIERTER THIOFORMAMID-KOMPLEXE

U. KUNZE* und A. ANTONIADIS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 D-7400 Tübingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Februar 1980)

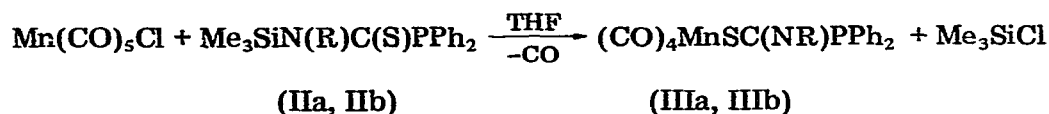
Komplexe mit heteroallylischen Chelatliganden, $[XC(Z)Y]^-$ ($X, Y, Z = N, P, S$) [1], lassen sich formal als Derivate der Thioameisensäure auffassen. Bisher sind nur wenige Verbindungen dieser Art bekannt, die nach verschiedenen Verfahren [1–3] dargestellt wurden. Wir fanden nun eine neue Methode, die von den Insertionsprodukten des Trimethylsilyl-diphenylphosphins mit Isothiocyanaten ausgeht [4].



(IIa, R = Ph; IIb R = Me)

Die Silylamide IIa, IIb sind unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss haltbar und lassen sich gut handhaben.

Wir untersuchten die Umsetzung der Insertionsprodukte IIa, IIb mit Penta-carbonylmanganhalogeniden, $\text{XMn}(\text{CO})_5$ ($X = \text{Cl, Br, I}$). Der Trimethylsilylrest ist als gute Abgangsgruppe bekannt [5], so dass eine leichte Übertragung des Heteroallyl-Liganden auf das Metallzentrum zu erwarten ist. Tatsächlich reagiert $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ mit IIa, IIb in guter Ausbeute zu den hellgelben, monomeren Komplexen IIIa, IIIb, denen aufgrund des IR- und NMR-Spektrums eine Thioformimidat-Struktur zukommt.

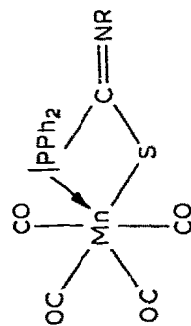


(IIIa, R = Ph; IIIb, R = Me)

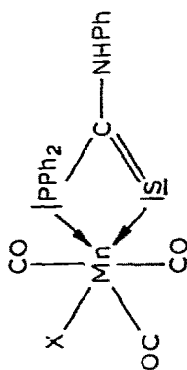
Bei der analogen Umsetzung von IIa mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und $\text{IMn}(\text{CO})_5$ erhält man ein Gemisch aus IIIa und den Thioformamid-Komplexen IVa, IVb, wobei die Metall-Halogen-Bindung intakt bleibt.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE IR-FREQUENZEN (Bereich 2100–1300 cm⁻¹) VON IIIa, IIIb (fest, KBr; CO-Bereich: Lösungsmittel n-Hexan) UND IVa, IVb (fest, KBr; CO-Bereich: Lsg. CH₂Cl₂/CCl₄)



(IIIa, R = Ph ;
IIIb, R = Me)



(IVa, X = Br ;
IVb, X = I)
(schematisch)

	IIIa	IIIb	IVa	IVb
$\nu(\text{C-O})$	2080 m-s 2010 s 1990 s 1938 vs	2084 m ^a 2080 m-s 2010 (sh) 1998 vs 1942 s	2084 m ^a 2030 s 1950 s 1925 s	2033 vs ^a 2040 m 1958 s 1945 s 1935 m ^a
$\delta(\text{NH})$			1602 w	1599 vw
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	1550 m	1572 m		
$\nu_1(\text{NCS})^b$			1532 m 1495 w-m ?	1525 w 1498 vw ?
$\nu_1(\text{NCS})^b$			1411 w-m	1368 w
$\nu(\text{Mn-Br})$			222 m ^c	

^a Lösungsmittelspektrum. ^b Ref. 4. ^c FIR-Spektrum (Polyethylen-Pressing).



(IIa)



(IVa, IVb)

(R = Ph; IVa, X = Br; IVb, X = I)

Der Ligand entsteht infolge partieller Hydrolyse des Silylamids IIa durch Wasserreste im Lösungsmittel. Ein Vergleich der drei Carbonylhalogenide zeigt, dass grundsätzlich beide Reaktionen konkurrieren. Wegen der abnehmenden Flüchtigkeit der Halogentrimethylsilane vom Chlor zum Iod wird die Geschwindigkeit der Me_3SiX -Abspaltung verringert, und der Anteil der Hydrolyseprodukte nimmt entsprechend zu. Die Umsetzung des durch Alkoholyse von IIa erhaltenen Thioformamids PhNHC(S)PPh_2 mit BrMn(CO)_5 führt zum identischen Produkt IVa. Weitere Untersuchungen mit anderen Heteroallen und Übergangsmetallen werden zur Zeit durchgeführt.

Die IR-Spektren (Tab. 1) von IIIa, IIIb zeigen im $\nu(\text{C—O})$ -Bereich vier (KBr) bzw. drei (n-Hexan) Absorptionen. Zusammen mit der $\nu(\text{C=N})$ bei 1550 (IIIa) bzw. 1572 cm^{-1} (IIIb) [1] ergibt sich daraus die *cis*-Anordnung mit *P,S*-Koordination.

Die Komplexe IVa, IVb sind asymmetrisch und damit potentiell chiral. Zahl und Intensität der $\nu(\text{C—O})$ -Banden favorisieren die *mer*-Konfiguration.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 0.5–0.8 g (2.2–3.5 mmol) Pentacarbonylmanganhalogenid, XMn(CO)_5 (X = Cl, Br, I), in Tetrahydrofuran, werden äquimolare Mengen IIa, IIb (in THF gelöst) langsam zugetropft und anschliessend 4 h bei 40–50°C (IIIa, IIIb) bzw. 8 h (IVa, IVb) unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man das Rohprodukt IIIa, IIIb in Methylenchlorid auf und reinigt es säulenchromatographisch (Kieselgel, 0.06–0.2 mm; Elution mit CH_2Cl_2). IVa, IVb erhält man durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus CH_2Cl_2 /Petrolether-Gemisch.

Analytische Daten:

IIIa. Gef.: C, 57.10; H, 3.79; N, 2.77; S, 6.46. $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{MnNO}_4\text{PS}$ (487.35) ber.: C, 56.68; H, 3.10; N, 2.87; S, 6.57%. Molmasse: 487 (massenspektr.), 485 (osmometr., CHCl_3), Ausb. 58%, Smp. 125–127°C.

IIIb. Gef.: C, 50.85; H, 3.05; N, 3.24; S, 7.77. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{MnNO}_4\text{PS}$ (425.28) ber.: C, 50.83; H, 3.08; N, 3.29; S, 7.53%. Molmasse: 425 (massenspektr.), 409 (osmometr., CHCl_3). Ausb. 49%, Smp. 97–99°C. $^1\text{H-NMR}$ (Lsg. CDCl_3 , int. TMS): $\delta(\text{CH}_3\text{N})$ 3.435 ppm (d); $^4J(^{31}\text{P}—^1\text{H})$ 2.9 Hz.

IVa. Gef.: C, 48.64; H, 2.95; N, 2.56; S, 6.50; Br, 14.69. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BrMnO}_3\text{PS}$ (540.26) ber.: C, 48.91; H, 2.98; N, 2.59; S, 5.93; Br, 14.79%. Molmasse: 532 (osmometr., CH_2Cl_2). Ausb. 28%, Smp. 155–158°C.

IVb. Gef.: C, 42.89; H, 2.57; N, 2.05; S, 5.50; I, 21.99. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{IMnNO}_3\text{PS}$ (587.25) ber.: C, 44.99; H, 2.74; N, 2.38; S, 5.45; I, 21.60%. Ausb. 38%, Smp. 168–171°C u. Zers.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die grosszügige finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 D.H.M.W. Thewissen und H.L.M. van Gaal, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 69.
- 2 R.O. Harris, J. Powell, A. Walker und P.V. Yaneff, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 217.
- 3 J. Kopf, R. Lenck, S.N. Olafsson und R. Kramolowsky, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 811; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 15 (1976) 768.
- 4 U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 456 (1979) 155.
- 5 E.W. Abel und I.H. Sabherwal, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 491.