

Reaktionsablauf bei der Darstellung dimerer Tricarbonyl(thiophosphinato)rhenium-Komplexe

Ekkehard Lindner* und Hans-Martin Ebinger

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 20. September 1973

Der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung der Diphenylthiophosphinsäure (1) auf $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ (2a) wird ausführlich diskutiert. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt gemäß Gl. (8) CO-Substitution unter Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_4\text{Br}$ (3) mit einzähniger P–S–Re-Verknüpfung. Das Proton befindet sich am Sauerstoff. Oberhalb 65°C eliminiert 3 ein mol CO/Rhenium, wobei gemäß Gl. (14) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_3\text{Br}$ (4) entsteht. In 4 ist 1 zwei-zähnig über Sauerstoff und Schwefel an das Rhenium gebunden. Erst im letzten Reaktionsschritt beobachtet man entsprechend Gl. (17) HBr-Abspaltung, welche zur Bildung des dimeren Komplexes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSRe}(\text{CO})_3]_2$ (5) führt. Die hier erstmals beschriebenen Zwischenprodukte werden auf chemischem sowie IR-, Raman- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischem Wege charakterisiert.

The Course of the Reaction in the Preparation of Dimeric Tricarbonyl(thiophosphinato)rhenium Complexes

The course of the reaction in the action of diphenylthiophosphinic acid (1) on $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ (2a) is discussed extensively. In the first reaction step CO substitution occurs according to equation (8) under formation of $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_4\text{Br}$ (3) with monodentate P–S–Re-linkage. The proton is bonded to oxygen. Above 65°C 3 eliminates one mole of CO/Rhenium with formation of $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_3\text{Br}$ (4) [equ. (14)]. In 4 1 is linked bidentate *via* oxygen and sulfur to rhenium. HBr-splitting according to equation (17) is observed only in the last reaction stage, which leads to the formation of the dimeric complex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSRe}(\text{CO})_3]_2$ (5). The intermediates described here for the first time are characterized chemically as well as by their i. r., Raman, and ^1H n. m. r. spectra.

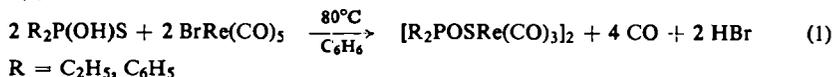
Bei der Einwirkung von Alkalithiophosphinaten auf $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ oder $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ erhält man bei 25°C in THF die monomeren Tetracarbonyl(diorganylthiophosphinato)-Komplexe des Mangans¹⁾ und Rheniums vom Typ $\text{R}_2\text{POSM}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$). Völlig anders verläuft die Reaktion, wenn man anstelle der Alkalisalze die entsprechenden Thiophosphinsäuren verwendet. Hier bilden sich oberhalb 50°C in Petroläther bzw. Benzol fast ausschließlich dimere Tricarbonyl(thiophosphinato)-Komplexe des Typs $[\text{R}_2\text{POSM}(\text{CO})_3]_2$ ²⁾. Im Zuge unserer weiteren Untersuchungen haben wir nun bei den zuletzt genannten Umsetzungen mit Rhenium Zwischenprodukte beobachtet, die einen Einblick in den Ablauf der Reaktion gestatten.

¹⁾ E. Lindner und H.-M. Ebinger, J. Organomet. Chem. 47, 133 (1973).

²⁾ E. Lindner und H.-M. Ebinger, Z. Naturforsch. 28 B, 113 (1973).

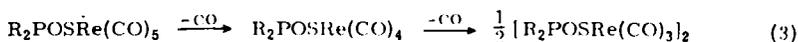
Resultate und Diskussion

Für die Bildung von dimeren Tricarbonyl(thiophosphinato)rhenium-Komplexen gemäß (1)



sind grundsätzlich zwei Wege denkbar.

1. Primär ließe sich zunächst eine HBr-Abspaltung entsprechend (2) formulieren, der sich eine schrittweise CO-Eliminierung nach (3) anschließt.

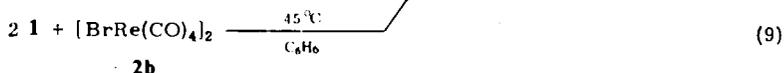
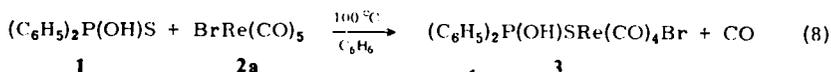


2. Als einleitender Reaktionsschritt wäre aber auch eine CO-Substitution durch die betreffende Thiophosphinsäure nach (4) denkbar. Für die Weiterreaktion käme dann entweder eine HBr-Abspaltung gemäß (5) oder die Eliminierung eines zweiten CO-Moleküls nach (6) in Frage. Im Anschluß daran ließe sich dann der abschließende Dimerisierungsschritt (7) formulieren. Bei den angegebenen Reaktionsfolgen sei



angenommen, daß sich das Proton, wie im Falle der Diphenylthiophosphinsäure, ausschließlich am Sauerstoff befindet. Die im folgenden beschriebenen Versuche haben nun eindeutig ergeben, daß die Reaktionen nach den Gleichungen (4), (6) und (7) ablaufen. Dies konnte am Beispiel der Umsetzung von Diphenylthiophosphinsäure, (C₆H₅)₂P(OH)S (**1**) mit BrRe(CO)₅ (**2a**) bzw. [BrRe(CO)₄]₂ (**2b**) gezeigt werden.

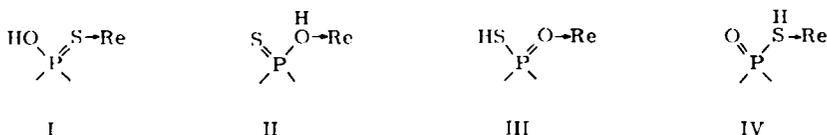
Läßt man äquivalente Mengen von **1** auf **2a** in einem dickwandigen Einschlußrohr bei 100°C in C₆H₆ einwirken, so beobachtet man keine HBr-Abspaltung, vielmehr bildet sich Bromotetracarbonyl(diphenylthiophosphinsäure)rhenium (**3**), welches sich oberhalb 140°C zersetzt und sich nur in polaren organischen Solvenzien gut löst.



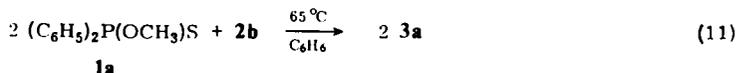
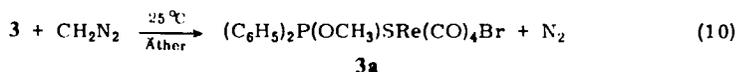
1 und **2a** setzen sich nur zu ca. 70% miteinander um, da eine Weiterreaktion durch den im Einschlußrohr entstehenden CO-Druck unterbunden wird. Geht man von

dem bereits CO-ärmeren $[\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$ (**2b**) aus, so erhält man **3** in besseren Ausbeuten. Die Temperatur darf hier 50°C jedoch nicht überschreiten, sonst erfolgt Weiterreaktion.

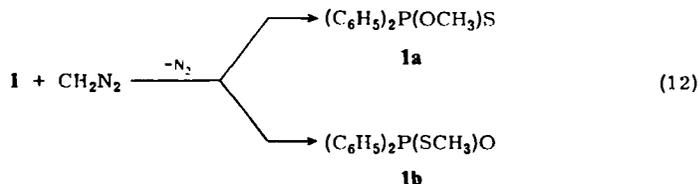
Die einzähnige Bindung der Diphenylthiophosphinsäure an das zentrale Rheniumatom in **3** kann infolge möglicher Tautomerie von **1** grundsätzlich auf vier verschiedenen Wegen erfolgen:



Die Verknüpfungsmöglichkeiten III und IV lassen sich indessen durch Methylierung von **3** mit CH_2N_2 zu **3a** ausschließen, das auch direkt aus dem Ester **1a**³⁾ und dem Dimeren **2b** entsteht.



Auf Grund der ^1H -NMR-Spektren handelt es sich bei **3a** eindeutig um einen *O*-Methylester. Das durch den Kernspin des Phosphors zu einem Dublett aufgespaltene Methylprotonensignal tritt in dem für OCH_3 -Protonen charakteristischen Bereich auf ($\delta = 3.78$ ppm; $^3J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz; in CDCl_3). Gegenüber dem freien Ester **1a** sind sie um 0.16 ppm nach niedrigerem Feld verschoben. Entsprechende Dubletts von SCH_3 -Protonen wären bei höherem Feld ($\delta = 2.0$ – 2.3 ppm) zu erwarten⁴⁾. Während also die Methylierung von **3** mit CH_2N_2 ausschließlich zum *O*-Methylester **3a** führt, erhält man im Gegensatz hierzu bei der Umsetzung der freien Diphenylthiophosphinsäure **1** mit CH_2N_2 ein Gemisch von **1a** und **1b**:



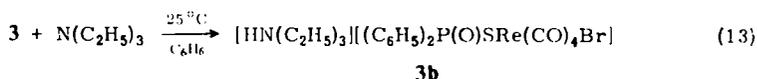
Im ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches von **1a** und **b** erscheinen in CDCl_3 neben den Phenylprotonen-Signalen zwei Dubletts bei $\delta = 3.62$ ($^3J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz) bzw. 2.24 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 12$ Hz), welche der OCH_3 - bzw. der SCH_3 -Gruppe entsprechen. Die Integration zeigt, daß **1a** und **b** etwa im Verhältnis 1:5 entstanden sind.

³⁾ T. A. Mastryukova, T. A. Malent'eva und M. J. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. **35**, 1197 (1965) [C. A. **63**, 11605e (1965)].

⁴⁾ E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. **55**, 347 (1973).

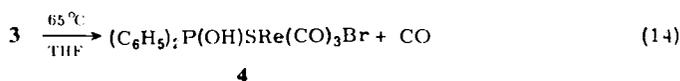
Die Trennung der Isomeren gelingt dünn-schichtchromatographisch. Der Angriff des bei der Methylierung mit CH_2N_2 intermediär entstehenden Carbonium-Ions erfolgt also vornehmlich am Schwefel, obwohl nach dem IR-Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{S}$ (**1**) das Proton hauptsächlich am Sauerstoff fixiert ist²⁾ und keine Tautomerie wie bei den Dialkylthiophosphinsäuren vorliegt. Entscheidend dürfte wohl die größere Nucleophilie des Schwefels und nicht die Stellung des Protons sein. Die Tatsache, daß sich bei der Umsetzung von **3** mit CH_2N_2 die Methylgruppe ausschließlich an den Sauerstoff anlagert, deutet zweifelsohne auf eine Rhenium-Schwefel-Bindung hin (Verknüpfungstyp I), wofür auch die IR- und Raman-Spektren sprechen.

Das saure Proton von **1** bzw. **3** läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum nicht erkennen, da es wahrscheinlich durch die Signalgruppe der Phenylprotonen verdeckt ist. Der saure Charakter von **3** kann aber außer der Methylierung mit CH_2N_2 noch durch Reaktion mit Aminen nachgewiesen werden. Läßt man auf $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_4\text{Br}$ (**3**) bei Raumtemperatur in Benzol $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ einwirken, so fällt das entsprechende Triäthylammoniumsalz **3b** aus:

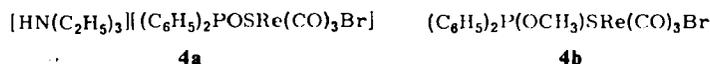


Die farblose, recht stabile ionogene Verbindung **3b** löst sich auch in polaren organischen Solvenzien nur mäßig. Der ionogene Charakter wird durch Messung der Äquivalenzleitfähigkeit in Aceton bewiesen ($\lambda = 57$ [$\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$], $T = 23^\circ\text{C}$, $c = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

Die Weiterreaktion von **3** ist nun sehr stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Verwendet man THF, so findet keine HBr-Abspaltung statt, vielmehr bildet sich unter CO-Eliminierung **4**, das auch direkt aus **1** und **2a** unter gleichen Bedingungen entsteht:

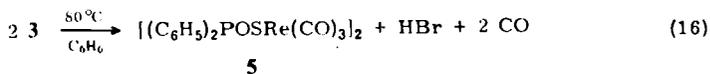


In der farblosen Tricarbonylrhenium-Verbindung **4** ist die Säure **1** zweizählig über Schwefel und Sauerstoff an das Rhenium gebunden. Die sauren Eigenschaften von **4** lassen sich auch in diesem Falle mit $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nachweisen. Der gebildete Komplex **4a** zeigt ähnliche Eigenschaften wie **3b**. Mit CH_2N_2 bildet **4** den Methylester **4b**.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **4b** weist wiederum ein Dublett auf, dessen Lage für eine Knüpfung der Methylgruppe an den Sauerstoff spricht ($\delta = 3.67$ ppm; $^3J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz; in CDCl_3). Das saure Proton in **4** scheint damit ebenfalls am Sauerstoff fixiert zu sein.

Erwärmt man **3** dagegen bei 80°C in dem gegenüber THF wesentlich weniger polaren Benzol, so beobachtet man neben der HBr-Abspaltung auch eine CO-Entwicklung, wobei man das schon bekannte dimere Tricarbonyl(diphenylthiophosphinato)rhenium (**5**)²⁾ isoliert. **5** bildet sich erwartungsgemäß auch aus **4**:



Die vorliegenden Ergebnisse lassen sich zwanglos mit früheren Befunden in Übereinstimmung bringen, wonach bei der Einwirkung von Thiophosphinsäuren auf $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ keine monomeren Tetracarbonylverbindungen des Typs $\text{R}_2\text{POsRe}(\text{CO})_4$ dargestellt werden können. Die CO-Eliminierung ist offensichtlich gegenüber einer HBr-Abspaltung bevorzugt; diese tritt erst in einem abschließenden Reaktionsschritt auf, welcher gemäß Gl. (17) zu dem Dimeren **5** führt.

Für die Untersuchungen des Reaktionsablaufes bei der Umsetzung von Thiophosphinsäuren mit $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ wurde bewußt Diphenylthiophosphinsäure verwendet, da bezüglich der Tautomerie eindeutige Verhältnisse vorliegen. Das Proton ist aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen nämlich ausschließlich an den Sauerstoff gebunden.

Weitere Versuche haben aber gezeigt, daß die Reaktionsfolge (Gl. (4), (6) und (7)) bei den tautomeren Dialkylthiophosphinsäuren die gleiche ist, wenn sich auch das Verknüpfungsprinzip dahingehend ändert, daß das Proton nun auch an den Schwefel gebunden sein kann (Typ III und IV).

Diskussion der IR- und Raman-Spektren sowie der Bindungsverhältnisse

Wichtige IR- und Raman-Frequenzen der Diphenylthiophosphinsäure (**1**) sind bereits in einer früheren Arbeit beschrieben²⁾. Die *O*- und *S*-Methylester **1a** und **b** lassen sich im IR- und Raman-Spektrum leicht voneinander unterscheiden (vgl. Tab. 1). Während $\nu(\text{PO}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{C}$) für **1a** bei 1027 cm^{-1} und damit im gleichen Erwartungsbereich wie beim Diphenylphosphinsäure-(1-diphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluoräthylester⁵⁾ absorbiert, erscheint $\nu(\text{P}-\text{OX})$ bei 800 cm^{-1} . $\nu(\text{P}=\text{S})$ tritt unverändert bei 635 cm^{-1} auf. Im Falle des *S*-Methylesters **1b** findet man $\nu(\text{P}=\text{O})$ bei 1200 cm^{-1} . Die bei 700 cm^{-1} auftretende sehr intensive IR-Bande entspricht sicherlich $\nu(\text{PS}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{C}$). Die Tatsache, daß $\nu(\text{P}-\text{SX})$ (568 cm^{-1}) gegenüber $\nu(\text{P}=\text{S})$ von **1** langwellig verschoben ist, deutet auf eine Knüpfung der Methylgruppe an den Schwefel hin.

Die IR- und Raman-Spektren von **1** und der Ester **1a** bzw. **b** dienen als Grundlage für die Interpretation der Spektren der Rhenium-Komplexe. Das Vorliegen einer P-OH-Verknüpfung im Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_4\text{Br}$ (**3**) wird durch die intensive IR-Bande bei 2855 cm^{-1} , von $\nu(\text{PO}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{H}$) herrührend, bewiesen,

⁵⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, Chem. Ber. 103, 1364 (1970).

Tab. 1. Einige charakteristische IR- und Raman-Frequenzen *) (in cm^{-1}) der Diphenylthiophosphinsäure (1), ihrer Ester 1a und b sowie der Rheniumkomplexe 3, 3a, b, 4, 4a und 5

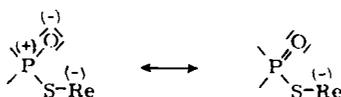
	$\nu(\text{PO}-\text{X})$		$\nu(\text{P}-\text{OX})$		$\nu(\text{P}=\text{O})$		$\nu(\text{PS}-\text{X})$		$\nu(\text{P}-\text{SX})$		$\nu(\text{P}=\text{S})$		Phase
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1	2980 st, b		896 sst	900 st							635 st	635 st	fest/KBr
1a	1027 sst	1035 s	800 sst								635 st	640 sst	fest/KBr
1b					1200 sst		700 sst			568 sst			Film
3	2855 m, b		945 m-st	931 s						625 m	621 s		fest/KBr
3a	1035 m	1025 m	817 s-m							623 m			fest/KBr
3b					1140 st	1148 s				622 m	627 s-m		fest/KBr
4	2930 s, b?		875 m, b							621 m	625 s		fest/KBr
4a			845 s, b?							624 m			fest/KBr
5			875 m, b							625 m			fest/KBr

*) Festkörperspektrum.

welche gegenüber derjenigen der Säure **1** langwellig verschoben ist. Hand in Hand hierzu absorbiert $\nu(\text{P}-\text{OX})$ ($\text{X} = \text{H}$) im Vergleich zu **1** infolge der positiven Ladung am Phosphor, die durch die Koordinierung der Säure an das Rhenium-Atom verursacht wird, bei höheren Frequenzen. Die Lage der IR- und Raman-Banden von $\nu(\text{P}-\text{SX})$ ($\text{X} = \text{Re}$) von **3** spricht eindeutig für eine Verknüpfung der Säure **1** über den Schwefel an das zentrale Rhenium-Atom.

Im veresterten Komplex **3a** treten sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum anstelle der OH-Banden neue intensive Absorptionen bei 1035 bzw. 1025 cm^{-1} auf, die wie bei **1a** auf eine POCH_3 -Gruppierung zurückzuführen sind. Dementsprechend beobachtet man $\nu(\text{P}-\text{OX})$ ($\text{X} = \text{C}$) bei 817 cm^{-1} (vgl. **1a**).

Das IR- und Raman-Spektrum des Anions von **3b** weist bei 1140 bzw. 1148 cm^{-1} je eine charakteristische Bande auf, welche wir einer $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung zuordnen. Ihre kurzwellige Lage ist verständlich, da die positive Ladung am Phosphor jetzt durch eine PO -Doppelbindung ausgeglichen werden kann:



Die Koordinierung des Anions von **3b** erfolgt zweifelsohne nur über Schwefel, was vor allem aus der Lage von $\nu(\text{P}-\text{SX})$ ($\text{X} = \text{Re}$) hervorgeht.

Im CO -ärmeren Rhenium-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_3\text{Br}$ (**4**) ist $\nu(\text{P}-\text{OX})$ ($\text{X} = \text{H}$) gegenüber von **3** langwellig verschoben. Nachdem das gleiche auch für $\nu(\text{P}-\text{SX})$ ($\text{X} = \text{Re}$) zutrifft, nehmen wir eine zweizählige Verknüpfung der Thiophosphinsäure über Schwefel und Sauerstoff an das Rhenium an. In Übereinstimmung damit sollte $\nu(\text{PO}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{H}$) gegenüber **3** langwellig verschoben sein, indessen erscheint die Zuordnung der Bande bei 2930 cm^{-1} für diese Schwingung als nicht einwandfrei gesichert, da sie sehr schwach und uncharakteristisch auftritt. Das Proton ist jedoch auf jeden Fall an den Sauerstoff gebunden, da eine entsprechende SH-Bande im IR- und Raman-Spektrum fehlt, der Sauerstoff fungiert also dreibindig. Im Zusammenhang damit fällt in den Spektren von **4** und des schon früher beschriebenen dimeren Tricarbonyl(diphenylthiophosphinato)rheniums (**5**)²⁾ die besonders breite IR-Bande bei 875 cm^{-1} auf. Wir betrachten dies als eine weitere Stütze für die schon früher vermutete Annahme, daß in dem dimeren Komplex **5** die dreifach verbrückende Funktion nicht vom Schwefel-, sondern vom Sauerstoff-Atom übernommen wird.

Die Zweizähligkeit des Liganden bleibt, wie man Tab. 1 entnehmen kann, auch bei $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSRe}(\text{CO})_3\text{Br}]^-$, dem Anion von **4a**, erhalten.

In Tab. 2 sind die $\text{C}-\text{O}$ -Valenzschwingungen aller in dieser Arbeit beschriebenen Rhenium-Komplexe vergleichend zusammengefaßt. Anzahl und Lage der $\text{C}-\text{O}$ -Valenzschwingungen der Tetracarbonyl- bzw. Tricarbonylrhenium-Verbindungen sprechen jeweils für eine *cis*-ständige Anordnung der CO -Moleküle. In den Neutralkomplexen **3** und **3a** sowie im Anion von **3b** liegt C_2 -Lokalsymmetrie vor. Die langwellige Verschiebung der $\text{C}-\text{O}$ -Banden von **3a** gegenüber **3** ist geringfügig und steht in Übereinstimmung mit der Erwartung. Wesentlich stärker macht sich diese jedoch bei dem Anion von **3b** bemerkbar, da die negative Ladung des Rheniums praktisch

Tab. 2. $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Rhenium-Komplexe **3**, **3a**, **b**, **4**, **4a** und **5**

Verbindung	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Phase
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_4\text{Br}$ (3)	2118 m (A')	fest/KBr
	2028 sst (A'')	
	1998 Sch (A')	in CCl_4
	1937 sst (A')	
	2115 m (A')	
	2018 sst (A'')	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OCH}_3)\text{SRe}(\text{CO})_4\text{Br}$ (3a)	2000 st (A')	fest/KBr
	1952 st (A')	
	2109 m (A')	in CHCl_3
	2012 sst (A'')	
	1984 st-sst (A')	
	1942 st-sst (A')	
$[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{SRe}(\text{CO})_4\text{Br}]$ (3b)	2118 m (A')	in CHCl_3
	2018 sst (A'')	
	1997 st (A')	
	1942 st (A')	
	2108 m (A')	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})\text{SRe}(\text{CO})_3\text{Br}$ (4)	2008 sst (A'')	fest/KBr
	1986 st (A')	
	1932 st (A')	in CHCl_3
	2025 st	
	1931 sst	
	1920 st	
$[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSRe}(\text{CO})_3\text{Br}]$ (4a)	1903 st	fest/KBr
	2030 st	
	1932 sst	in CH_2Cl_2
	2025 st	
	1912 sst	
	1892 Sch	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSRe}(\text{CO})_3]_2$ (5)	2021 st	fest/KBr
	1919 sst	
	1905 Sch	in CH_2Cl_2
	2028 st (A_u)	
	1930 sst (A_u)	
1920 Sch (A_u)	fest/KBr	
2029 st (A_u)		
	1934 sst 2 (A_u)	in CH_2Cl_2

ausschließlich an die CO-Gruppen weitergegeben wird. Die gleiche Erscheinung tritt bei **4a** im Vergleich zu **4** auf. In der Tricarbonylverbindung **4a** ist die Entartung der E-Schwingung infolge der starken Symmetrierniedrigung sowohl im Festkörperspektrum (KBr) als auch in Lösung aufgehoben. Die C—O-Absorptionen von **5** sind im Einklang mit den schon früher für die gleiche Verbindung gefundenen Daten²⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen und für die Überlassung des IR- und Ramangeräts.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in Schlenk-Rohren oder dickwandigen Einschlußrohren unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in gereinigter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg Spektralphotometer, Modell PH 1, mit Helium-Neon-Laser vermessen. Die Aufnahmen der 1H -NMR-Spektren erfolgten mit einem Kernresonanzgerät A 60 der Firma Varian bei einer Frequenz von 60 MHz und TMS als interner Standard. Die Leitfähigkeit von **3b** wurde mit einem WTW-Digitalmeter DIGI 610 bestimmt.

1. *Bromotetracarbonyl(diphenylthiophosphinsäure)rhenium (3)*: a) Aus $(C_6H_5)_2P(OH)S$ (**1**) und $[BrRe(CO)_4]_2$ (**2b**): 310 mg (1.33 mmol) **1** und 540 mg (0.715 mmol) **2b** werden bei 45°C 2 h in Benzol gerührt. Nach dem Abkühlen filtriert man von unlöslichen Rückständen ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Die Reinigung durch Umkristallisieren aus CCl_4 liefert reines **3**, das sich oberhalb 140°C zersetzt. Ausb. ca. 60%.

$C_{16}H_{11}BrO_5PReS$ (612.5) Ber. C 31.38 H 1.81 Br 13.04 S 5.23
Gef. C 31.04 H 1.72 Br 12.93 S 5.44
Mol.-Masse 643 (osmometr. in $CHCl_3$)

b) Aus **1** und $BrRe(CO)_5$ (**2a**): 316 mg (1.35 mmol) **1** und 550 mg (1.35 mmol) **2a** in 50 ml Benzol bringt man in ein Einschlußrohr. Nach Einfrieren des Reaktionsgemisches schmilzt man i. Hochvak. ab, taut wieder auf und erhitzt 16 h auf 100°C. Nach Abkühlen und Öffnen des Reaktionsgefäßes engt man die benzolische Lösung bis zur Trockne ein und trennt nicht umgesetztes **2a** durch Sublimation i. Hochvak. bei 50–80°C ab. Die weitere Reinigung von **3** erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CCl_4 . Ausb. ca. 40%. Die Charakterisierung von **3** erfolgte IR-spektroskopisch.

2. *Bromotetracarbonyl(diphenylthiophosphinsäure-O-methylester)rhenium (3a)*

a) Aus **3** und CH_2N_2 : 306 mg (0.5 mmol) **3** in 50 ml Äther werden bei 25°C portionsweise mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung versetzt, bis keine N_2 -Entwicklung mehr eintritt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand dünnschichtchromatographisch gereinigt, Adsorptionsmittel: Kieselgel GF Woelm DC (mit Fluoreszenzindikator); Laufmittel: Benzol. Ausb. ca. 30%, Schmp. 110°C (Zers.), gut löslich in polaren organischen Medien.

$C_{17}H_{13}BrO_5PReS$ (626.4) Ber. C 32.59 H 2.09 Br 12.75 S 5.11
a) Gef. C 32.30 H 2.65 Br 13.19 S 5.63
b) Gef. C 32.32 H 1.82 Br 13.07 S 5.57

b) Aus $(C_6H_5)_2P(OCH_3)S$ (**1a**) und $[BrRe(CO)_4]_2$ (**2b**): 533 mg (2.14 mmol) **1a** und 815 mg (1.07 mmol) **2b** werden in 50 ml Benzol 4 h bei 65°C gerührt. Man engt die entstandene klare Lösung bis zur Trockne ein. Reinigung erfolgt wie bei a) oder durch Umkristallisieren aus Benzol. Ausb. ca. 65%.

3. *Diphenylthiophosphinsäure-O-methylester (1a) und -S-methylester (1b)*: 5.82 g (25 mmol) **1** in CH_2Cl_2 werden solange portionsweise mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt, bis sich die Lösung durch überschüss. CH_2N_2 anhaltend gelb färbt. Man entfernt das Lösungsmittel und trennt das entstandene Isomerengemisch dünnschichtchromatographisch. Adsorptionsmittel: Kieselgel GF Woelm DC (mit Fluoreszenzindikator); Laufmittel: n-Hexan/Aceton (3:2). Der O-Methylester **1a** bildet die schnellere Phase. Ausb. ca. 20% **1a** und ca. 45% **1b**. Schmp. **1a**: 85°C, Lit.³⁾ 85°C; **1b**: –20°C.

$C_{13}H_{13}OPS$ (248.3) Ber. C 62.88 H 5.27 S 12.91
1a: Gef. C 62.75 H 5.06 S 12.74
1b: Gef. C 63.01 H 5.48 S 13.07

4. *Triäthylammonium-bromotetracarbonyl(diphenylthiophosphinato)rhenat (3b)*: Von 306 mg (0.49 mmol) **3** stellt man eine möglichst konzentrierte benzolische Lösung her und versetzt diese mit soviel $N(C_2H_5)_3$, bis sich das farblose Salz **3b** abscheidet. Man filtriert (G 3) ab, wäscht mit wenig Benzol nach und trocknet i. Vak. Ausb. ca. 90%, Schmp. 125°C (Zers.), nur mäßig löslich in polaren organischen Solvenzien.

$[C_6H_{16}N]C_{16}H_{10}BrO_3PReS$ (713.6) Ber. C 37.02 H 3.67 Br 11.19 N 1.96 Re 26.09 S 4.49
Gef. C 36.48 H 3.71 Br 11.27 N 2.12 Re 27.18 S 4.26

5. *Bromotricarbonyl(diphenylthiophosphinsäure)rhenium (4)*

a) *Aus (C₆H₅)₂P(OH)S (1) und BrRe(CO)₅ (2a)*: 265 mg (1.13 mmol) **1** und 460 mg (1.13 mmol) **2a** werden 24 h in THF unter Rückfluß gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält ein braunes Öl, das mit wenig Aceton versetzt wird. Nach kurzer Zeit setzt sich eine weiße kristalline Substanz ab, die auf der Fritte (G 3) mit wenig kaltem Aceton ausgewaschen wird. Ausb. ca. 75%, Zers.-P. 210°C, gut löslich in CH_2Cl_2 .

$C_{15}H_{11}BrO_4PReS$ (584.4) Ber. C 30.82 H 1.89 Br 13.67 S 5.48

a) Gef. C 31.20 H 2.03 Br 13.42 S 5.17

Mol.-Masse 554 (osmometr. in CH_2Cl_2)

b) Gef. C 31.20 H 2.18 Br 13.27 S 5.22

b) *Aus 3*: 307 mg (0.50 mmol) **3** werden in THF 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach 5a). Ausb. ca. 80%.

6. *Triäthylammonium-bromotricarbonyl(diphenylthiophosphinato)rhenat (4a)*: Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 4. **4a** wird zusätzlich noch mit H_2O gewaschen. Einwaage 365 mg (0.62 mmol) **4**. Ausb. ca. 80%, Zers.-P. 195°C.

$[C_6H_{16}N]C_{15}H_{10}BrO_4PReS$ (685.6) Ber. C 36.79 H 3.82 Br 11.65 N 2.04 S 4.67

Gef. C 36.48 H 3.89 Br 11.93 N 2.32 S 4.85

7. *Bromotricarbonyl(diphenylthiophosphinsäure-O-methylester)rhenium (4b)*: 230 mg (0.39 mmol) **4** in CH_2Cl_2 werden bei 25°C mit äther. Diazomethan-Lösung versetzt, bis die N_2 -Entwicklung aufhört. Das nach Entfernen des Lösungsmittels anfallende ölige Produkt wurde 1H -NMR-spektroskopisch identifiziert ($\delta_{OCH_3} = 3.67$ ppm, $^3J_{PH} = 13.5$ Hz, in $CDCl_3$).

8. *Bis[tricarbonyl(diphenylthiophosphinato)rhenium] (5)*

a) *Aus 3*: 415 mg (0.67 mmol) **3** werden in 40 ml Benzol auf 80°C erhitzt. Nach beendeter HBr-Abspaltung (ca. 1–2 Tage) zieht man das Lösungsmittel ab und reinigt durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther. Ausb. ca. 90%. Zers.-P. 205°C, Lit.²⁾ 210°C.

$C_{30}H_{20}O_8P_2Re_2S_2$ (1007.0) Ber. C 35.78 H 2.00 S 6.49

a) Gef. C 35.63 H 2.48 S 6.45

b) Gef. C 35.16 H 2.24 S 6.97

b) *Aus 4*: Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 8a). Einwaage 352 mg (0.62 mmol) **4**. Ausb. 90%.

[354/73]