

## Anorganische Heterocyclen mit zwei Mangan- oder Rheniumcarbonyl-Einheiten

Volker Küllmer und Heinrich Vahrenkamp\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 20. April 1976

Aus den reaktiven Komplexen  $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{E}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  (1–4) (M = Mn, Re; E = S, Se) entstehen mit  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  über die nicht isolierbaren Vierring-Zwischenstufen  $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{E}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$  die Sechsring-Heterocyclen  $[-(\text{CO})_4\text{M}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{E}-]_2$  (9, 11). Bei Verwendung von  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  können sowohl die Vierring-Zwischenstufen (5, 6) als auch die Sechsring-Endprodukte (10, 12) isoliert sowie weitere Fünfring-Zwischenstufen (7, 8) wahrscheinlich gemacht werden. Die Sechsring-Heterocyclen lassen sich mit Trimethylphosphin öffnen.

### Inorganic Heterocycles with two Manganese or Rhenium Carbonyl Units

From the reactive complexes  $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{E}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  (1–4) (M = Mn, Re; E = S, Se) with  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  via the non-isolable four-membered ring intermediates  $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{E}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$  the six-membered heterocycles  $[-(\text{CO})_4\text{M}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{E}-]_2$  (9, 11) are formed. By use of  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  both the four-membered ring intermediates (5, 6) and the six-membered ring products (10, 12) can be isolated and the probable existence of further five-membered ring intermediates (7, 8) can be shown. The six-membered heterocycles can be opened by trimethylphosphine.

Die Reaktivität und vielseitige synthetische Verwendbarkeit der Zinn-Schwefel-Bindung ist wohl bekannt<sup>1)</sup>. Wir versuchen vorwiegend, sie zur Synthese neuer Mehrkernkomplexe zu nutzen<sup>2–5)</sup> und haben auch einige entsprechende Umsetzungen mit Zinn-Selen-Bindungen untersucht<sup>6)</sup>. Bei den Reaktionen, die immer die Trimethylzinngruppe durch eine andere Gruppe ersetzen, interessieren uns besonders solche, die einen neuen reaktiven Substituenten einbringen, denn damit werden weitere neue Synthesen erschlossen. In Metall-Carbonyl-Komplexen haben wir auf diese Weise an Schwefel bzw. Selen gebundene H-Atome<sup>5, 6)</sup> und Übergangsmetalleinheiten<sup>2, 3, 7)</sup> eingeführt, die zu Folgereaktionen Anlaß gaben.

Bei Einführung von Dialkylphosphid- und Dialkylarsenid-Substituenten entsteht neue Reaktivität durch deren freie Elektronenpaare. Diese kann sich äußern in einer Umlagerung der Komplexe zu solchen mit Metall-Phosphor- bzw. Metall-Arsen-Bindung<sup>7)</sup>. Im Falle der Vierring-Metallkomplex-Heterocyclen 1–4 mit S–Sn- bzw.

<sup>1)</sup> E. W. Abel und D. A. Armitage, Adv. Organomet. Chem. 5, 1 (1967).

<sup>2)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3580 (1970).

<sup>3)</sup> P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6326 und 6327 (1971).

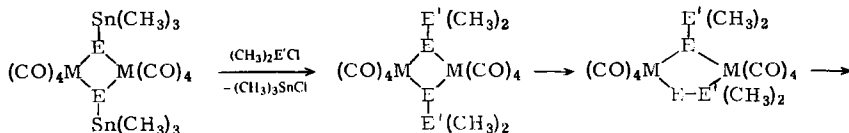
<sup>4)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 1471 (1972).

<sup>5)</sup> V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 109, 1560 (1976).

<sup>6)</sup> V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 228 (1977), vorstehend.

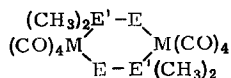
<sup>7)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3563 (1970).

Se–Sn-Bindungen ergibt sich daraus eine Fülle von Reaktionsmöglichkeiten, je nachdem ob eine oder zwei Trimethylzinnguppen ersetzt werden und ob eine oder zwei Umlagerungen eintreten. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über unsere Versuche, **1–4** mit der zweifach molaren Menge  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  umzusetzen und die daraus resultierenden Produkte **5–12** zu isolieren bzw. zu charakterisieren, die alle die gleiche Summenformel  $[(\text{CO})_4\text{MEE}'(\text{CH}_3)_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re; E} = \text{S, Se; E}' = \text{P, As}$ ) haben.



	M	E
<b>1</b>	Mn	S
<b>2</b>	Mn	Se
<b>3</b>	Re	S
<b>4</b>	Re	Se

	M	E	E'	
<b>5a</b>	Mn	S	As	<b>7a</b>
<b>b</b>	Mn	Se	As	<b>b</b>
<b>6a</b>	Re	S	As	<b>8a</b>
<b>b</b>	Re	Se	As	<b>b</b>



	M	E	E'		M	E	E'
<b>9a</b>	Mn	S	P	<b>11a</b>	Re	S	P
<b>b</b>	Mn	Se	P	<b>b</b>	Re	Se	P
<b>10a</b>	Mn	S	As	<b>12a</b>	Re	S	As
<b>b</b>	Mn	Se	As	<b>b</b>	Re	Se	As

### Vierring-Heterocyklen

Die Umsetzungen von **1–4** mit Dimethylchlorphosphin ergeben auch bei tiefer Temperatur als rein isolierbare Produkte nur die Komplexe **9** und **11** (s. u.). Nur im Falle von **4** konnte eine unreine Verbindung gefaßt werden, deren IR-Spektrum (2080 ss, 2067 m, 2000 sst, 1990 st, 1967 st, 1959  $\text{cm}^{-1}$  sst) und NMR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , i. TMS,  $\delta = 1.65$  ppm,  $J = 7.6$  Hz) sofort nach dem Lösen denen der isolierbaren arsenhaltigen Vierringkomplexe entsprechen. In Lösung trat rasche Umwandlung in **11b** ein. Die Basizität der freien Dimethylphosphino-Gruppe ist hier wie in anderen Fällen<sup>8)</sup> so hoch, daß ihr Koordinationsbestreben eine rasche Umlagerung bewirkt.

Letzteres gilt nicht so ausgeprägt für die Dimethylarsino-Gruppe. Dementsprechend ließen sich aus **1–4** mit  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  in guten Ausbeuten die Vierring-Heterocyklen **5** und **6** gewinnen. Alle vier Komplexe **5** und **6** sind mäßig löslich, sehr oxidationsempfindlich und nur im festen Zustand bei Raumtemperatur lagerfähig. In Lösung erleiden sie die unten beschriebenen Umlagerungen und Zersetzungen.

Neben der Empfindlichkeit der Komplexe **5** und **6** sind ihre Spektren ein wesentliches Indiz dafür, daß sie unveränderte  $\text{M}_2\text{E}_2$ -Vierringe enthalten. In den NMR-Spektren deuten die bei relativ hohem Feld liegenden Signale auf unkoordinierte  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen hin. Die IR-Spektren sind denen der Vierring-Ausgangskomplexe **3** und **4**

<sup>8)</sup> R. G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 823 (1964).

sehr ähnlich (Tab. 1). Bezüglich der Stellung der  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten zur  $\text{M}_2\text{E}_2$ -Ebene sind *syn*- und *anti*-Isomere denkbar. Die NMR-Spektren zeigen diese aber wie bei den  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Komplexen<sup>2,6)</sup> nicht an.

Tab. 1. Spektren der Komplexe 5 und 6

Komplex	IR-Spektren <sup>a)</sup>				NMR-Spektren <sup>b)</sup>	
<b>5a</b>	2085 ss	2070 m	2013 sst	1995 st	1960 sst	1.42
<b>b</b>	2088 ss	2059 m	2005 sst	1991 st	1958 sst	1.37
<b>6a</b>	2101 ss	2086 m	2009 sst	1988 st	1950 sst	1.33
<b>b</b>	2099 ss	2082 m	2006 sst	1987 st	1949 sst	1.38

<sup>a)</sup> In Cyclohexan, CO-Valenzschwingungsbereich,  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>b)</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , int. TMS, ppm.

### Fünfring-Heterocyclen

Bei der Umwandlung der Vierringe in die Sechsringe kann zunächst nur eine der freien  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ - bzw.  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen in das Ringsystem eingebaut werden. Dabei sollten fünfgliedrige Ringe entstehen. Deren Nachweis war im Falle der  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Komplexe wegen der schnellen Bildung der Endprodukte **9** und **11** wiederum nicht möglich. Doch bei den  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Komplexen ergaben sich starke Indizien zugunsten der Fünfringe **7** und **8**.

Ließ man die Vierringe **5** und **6** in Benzol- oder Methylenchlorid-Lösung stehen und verfolgte ihre Veränderung NMR-spektroskopisch, so tauchten mit dem Verschwinden des zum Vierring gehörenden Signals zwei neue, gleich starke Signale auf. Im Vergleich zum Ausgangs-Signal war eines der neuen Signale geringfügig, das andere deutlich zu tieferem Feld verschoben und ähnelte in seiner Lage dem der Sechsring-Endprodukte **10** und **12**. Wir ordnen die beiden neuen Signale daher der freien und koordinierten  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in den Fünfring-Heterocyclen **7** und **8** zu (Tab. 2).

Tab. 2. NMR-Daten der vermutlichen Komplexe **7** und **8** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Komplex	$\delta$ [ppm]		Komplex	$\delta$ [ppm]	
<b>7a</b>	1.63	1.92	<b>8a</b>	1.59	1.97
<b>b</b>	1.67	2.03	<b>b</b>	1.65	2.11

Erst nach vollständigem Verschwinden der Signale von **5** und **6** tauchten die Signale von **10** und **12** auf. Gleichzeitig begannen auch Zersetzungsreaktionen, erkennbar an einer Vielzahl weiterer Signale. Daraus ergab sich, daß es nicht zweckmäßig war, die vollständigen Umwandlungen **7**  $\rightarrow$  **10** und **8**  $\rightarrow$  **12** abzuwarten, um optimale Ausbeuten der Endprodukte zu erzielen. Eine Zuordnung von IR-Banden zu **7** und **8** war wegen mehrerer Überlagerungen mit Banden von **5** und **6** bzw. **10** und **12** nicht zweifelsfrei möglich. Isolierungsversuche lieferten nur die Endprodukte **10** und **12**.

### Sechsring-Heterocyclen

Die Sechsring-Heterocyclen **9**–**12** sind die Endstufen der Reaktionsfolge und gleichzeitig am besten zu isolieren und zu handhaben. Sie bilden sich im Falle der Phosphor-

verbindungen **9** und **11** direkt aus den Ausgangsmaterialien **1–4**, im Falle der Arsenverbindungen **10** und **12** entweder direkt oder nach Isolierung der Zwischenstufen **5** und **6**. Die Ausbeuten sind recht verschieden. Das resultiert, wie bei den Umwandlungsreaktionen über die Fünfringe gezeigt werden konnte, daher, daß die Produkte auch während der Reaktion zum Teil Zersetzung erleiden. Der Mangan-Phosphor-Schwefel-Heterocyclus **9a** ist jüngst auch durch Dehydrohalogenierung aus den isomeren Komplexen  $[(\text{CH}_3)_2\text{PSH}](\text{CO})_4\text{MnBr}$  gewonnen worden<sup>9)</sup>.

Die Komplexe **9–12** sind grünlichgelbe bis dunkelrote kristalline Festkörper, bei denen die Farbintensität in der Reihe  $\text{Re} < \text{Mn}$ ,  $\text{S} < \text{Se}$  und  $\text{P} < \text{As}$  zunimmt. Sie sind im festen Zustand luftstabil und wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Sie zersetzen sich im festen Zustand oberhalb von  $100^\circ\text{C}$ .

In ihren Spektren zeigen alle Komplexe **9–12** eine große Verwandtschaft. Die IR-Spektren (Tab. 3) sind diejenigen einer symmetriearmen Verbindung mit zwei  $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gruppen, vergleichbar etwa denjenigen von **1**<sup>2)</sup> oder  $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{SCH}_3]_2$ <sup>10)</sup>. Die NMR-Spektren (Tab. 4) zeigen durch die Tieffeldverschiebung der Signale die Metall-Koordination der  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ - und  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen an.

Tab. 3. IR-Spektren der Sechsring-Heterocyclus (in Cyclohexan)

Komplex	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$						
<b>9a</b>	2080 ss (Sch)	2068 m	2010 m (Sch)	2000 sst	1992 m	1965 st	1958 st
<b>b</b>	2080 ss (Sch)	2067 m	2010 m (Sch)	2000 sst	1990 st	1967 st	1959 sst
<b>10a</b>	2080 ss	2067 m	2010 st (Sch)	2002 sst	1993 m	1966 st	1958 st
<b>b</b>	2079 ss	2067 m	2010 m (Sch)	2000 sst	1992 s	1967 m	1959 m
<b>11a</b>	2098 ss (Sch)	2087 m	2011 m (Sch)	2001 sst	1991 m	1957 st	1951 st
<b>b</b>	2094 ss (Sch)	2087 m	2011 m (Sch)	2001 sst	1992 s	1958 m	1953 m
<b>12a</b>	2098 ss	2087 m	2010 st (Sch)	1999 sst	1993 m	1957 st	1951 st
<b>b</b>	2099 ss	2087 m	2010 m (Sch)	2002 sst	1995 m	1960 st	1954 st

Tab. 4. NMR-Spektren der Sechsring-Heterocyclus (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , int. TMS)

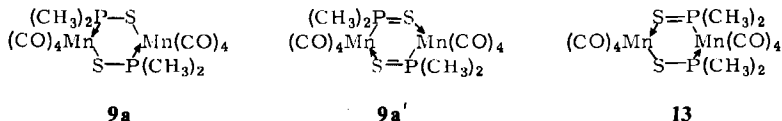
Komplex	$\delta$ [ppm]	$J$ [Hz]	Komplex	$\delta$ [ppm]	$J$ [Hz]
<b>9a</b>	2.00	7.6	<b>11a</b>	2.12	7.4
<b>b</b>	2.16	7.6	<b>b</b>	2.30	8.0
<b>10a</b>	1.92	—	<b>12a</b>	2.00	—
<b>b</b>	2.05	—	<b>b</b>	2.15	—

Neben der unabhängigen Synthese<sup>9)</sup> sichert vor allem das Massenspektrum von **9a** die Zusammensetzung der neuen Komplexe, das in unserem Falle die wesentlichen Details der Literaturangabe<sup>9)</sup> bestätigt. Es zeigt den Molekülpeak, den sukzessiven Verlust aller CO-Gruppen und als Besonderheit das monomere Molekül-Ion  $(\text{CO})_4\text{MnSP}(\text{CH}_3)_2$  und dessen Zerfall.

<sup>9)</sup> E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. **105**, 85 (1976).

<sup>10)</sup> P. M. Treichel, J. H. Morris und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. **1963**, 720.

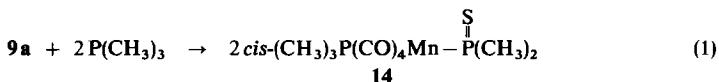
Für die Bindungsverhältnisse und die Atomverknüpfung in den Sechsring-Heterocyklen gibt es drei Alternativen, die für den Mn–P–S-Komplex durch die Formeln **9a**, **9a'** und **13** wiedergegeben werden.



**9a'** und **9a** sind mesomere Grenzformeln, für die jeweils der Bindungszustand der beiden P-Atome gleich ist. In **13**, das auf Grund der Analysen und des Massenspektrums nicht ausgeschlossen werden kann, sind die beiden Phosphoratome in verschiedenen Bindungszuständen<sup>11)</sup>. Das NMR-Spektrum, das nur eine chemische Umgebung für die P-Methyl-Protonen anzeigt, schließt damit die Alternative **13** aus. Die Bindungsverhältnisse in **9** sind somit vergleichbar denjenigen in der Borverbindung  $[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{S}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ <sup>12)</sup>, deren Massenspektrum ebenfalls das monomere Molekül-Ion und dessen Zerfall zeigt.

Als Struktur der Komplexe **9–12** nehmen wir die eines stark gewellten sesselförmigen Cyclohexanringes an. Dies ergibt sich aus dem Bedürfnis der Metall- und Chalkogenatome, Valenzwinkel von weniger als 100° auszubilden. Moleküle mit starrem Cyclohexanring sollten allerdings zwei verschiedene P–CH<sub>3</sub>- bzw. As–CH<sub>3</sub>-Signale im NMR-Spektrum zeigen. Das ist hier wie bei den wenigen anderen Beispielen von Sechsring-Heterocyklen mit zwei Metallcarbonyleinheiten nicht der Fall. Verwandt mit **9–12** sind z. B. die Komplexe  $[(\text{NO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>13)</sup> und  $[(\text{CO})_4\text{Cr}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{E}(\text{CH}_3)_2]_2$  mit E = P<sup>14)</sup> und As<sup>15)</sup>. Bei diesen Komplexen scheint wie bei **9–12** ein rasches Umklappen des Sechsringes die NMR-Spektren zu vereinfachen<sup>15)</sup>. Zur Klärung der Bindungs- und Strukturverhältnisse ist die Kristallstrukturanalyse eines der neuen Sechsring-Komplexe vorgesehen.

In diesen Komplexen verfügen die Chalkogenatome noch über freie Elektronenpaare. Wir nehmen an, daß die leichte Zersetzung der Verbindungen durch Angriff dieser basischen Atome hervorgerufen wird. In Übereinstimmung damit wird der Mn–S–P-Komplex **9a** durch Trimethylphosphin schon bei Raumtemperatur gemäß Gl. (1) gespalten. Dem entstehenden Komplex **14** ordnen wir auf Grund seines NMR-Spektrums (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> δ = 1.49 ppm, J = 8.4 Hz; P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1.93 ppm, J = 7.0 Hz), seines IR-Spektrums (in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, ν(CO) = 2017 s, 1953 sst, 1935 s, 1913 m, 1904 st) und seiner Luftbeständigkeit im festen Zustand die angegebene Struktur mit Mn–P-Bindung zu. Ein eindeutiger Ausschluß des Isomeren *cis*-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P(CO)<sub>4</sub>Mn–S–P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist aber auf Grund mangelnden Vergleichsmaterials nicht möglich.



<sup>11)</sup> Gleiches gilt für eine zweite mesomere Formel für **13**, die durch 180°-Rotation um die Mn–Mn-Verbindungsline entsteht.

<sup>12)</sup> H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **28**, 167 (1971).

<sup>13)</sup> R. G. Hayler und L. F. Williams, Inorg. Chem. **3**, 717 (1964).

<sup>14)</sup> L. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 218 (1976).

<sup>15)</sup> F. A. Cotton und T. R. Webb, Inorg. Chim. Acta **10**, 127 (1974).

(1) ist ein Beispiel dafür, wie die präparative Chemie dieser Komplexe weitergeführt werden kann. Dies wird neben der Untersuchung ihrer Strukturchemie von uns in Angriff genommen.

Diese Arbeit wurde von der *Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn Dr. M. Schiebel von der Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung in Stöckheim sind wir für die Aufnahme des Massenspektrums zu Dank verpflichtet, Herrn Dr. W. Merz von der BASF, Ludwigshafen, für die Sauerstoff-Analysen.

### Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitsmethoden<sup>5)</sup> und die Gewinnung der Ausgangskomplexe<sup>2,6)</sup> haben wir beschrieben.  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}^{16)}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}^{17)}$  wurden nach Standardmethoden gewonnen.

In Tab. 5 sind die Eigenschaften und Analysen aller neuen Komplexe angegeben.

Tab. 5. Eigenschaften und Analysen der neuen Komplexe

Komplex	Summenformel (Mol.-Masse)	Farbe	Zers.-P. [°C]	Analyse				
				C	H	Mn	O	As
<b>5a</b>	$(\text{C}_6\text{H}_6\text{AsMnO}_4\text{S})_2$ (608.0)	gelb	75	Ber. 23.71	1.97	18.07		
				Gef. 22.45	2.38	17.80		
<b>b</b>	$(\text{C}_6\text{H}_6\text{AsMnO}_4\text{Se})_2$ (701.8)	orange	110	Ber. 20.54	1.71	15.66		
				Gef. 20.76	1.86	16.05		
<b>6a</b>	$(\text{C}_6\text{H}_6\text{AsO}_4\text{ReS})_2$ (870.5)	hellgrün	135	Ber. 16.56	1.38		14.70	
				Gef. 16.52	1.47		14.90	
<b>b</b>	$(\text{C}_6\text{H}_6\text{AsO}_4\text{ReSe})_2$ (964.3)	gelb	135	Ber. 14.95	1.24		13.27	
				Gef. 14.86	1.38		13.40	
<b>9a</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2$ (520.1)	gelb	130	Ber. 27.71	2.31	21.13		
				Gef. 27.86	2.51	21.34		
<b>b</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Se}_2$ (613.9)	gelb	145	Ber. 23.48	1.95	17.90		
				Gef. 23.58	2.03	18.30		
<b>10a</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{Mn}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (608.0)	gelb	95	Ber. 23.71	1.97	18.07		
				Gef. 23.73	2.12	18.34		
<b>b</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{Mn}_2\text{O}_8\text{Se}_2$ (701.8)	rot	145	Ber. 20.54	1.71	15.66		
				Gef. 20.49	1.77	16.10		
<b>11a</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{P}_2\text{Re}_2\text{S}_2$ (782.7)	gelbgrün	160	Ber. 18.42	1.53		16.35	
				Gef. 18.72	1.77		16.21	
<b>b</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{P}_2\text{Re}_2\text{Se}_2$ (876.5)	hellgrün	165	Ber. 16.45	1.37		14.60	
				Gef. 16.20	1.55		14.61	
<b>12a</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{O}_8\text{Re}_2\text{S}_2$ (870.5)	hellgrün	145	Ber. 16.56	1.38			17.21
				Gef. 16.66	1.48			17.80
<b>b</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{O}_8\text{Re}_2\text{Se}_2$ (964.3)	gelb	160	Ber. 14.95	1.24			15.54
				Gef. 15.08	1.45			15.05

*Isolierung von unreinem Bis*( $\mu$ -dimethylphosphinoseleno)-*bis*(tetracarbonylrhenium): 600 mg (0.55 mmol) **4** wurden in 30 ml Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 140 mg (1.5 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  entstand kurzzeitig eine klare gelbe Lösung, aus der dann ein gelber Niederschlag ausfiel. Die Lösung wurde sofort i. Vak. auf 5 ml eingengt. Filtrieren ergab 350 mg (73%) eines gelben Produktes, dessen Spektren mit der angenommenen Zusammensetzung in Einklang waren, das sich aber in Lösung rasch umwandelte und deshalb nicht durch Umkristallisation zu reinigen war.

$(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{PReSe})_2$  (438.2) Ber. C 16.45 H 1.37 Gef. C 19.44 H 2.24

<sup>16)</sup> H. Ulmer, L. C. D. Groeneweghe und L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 82 (1962).

<sup>17)</sup> G. P. van der Kelen, Bull. Soc. Chim. Belg. **65**, 343 (1956) [C. A. **51**, 13747 d (1957)].

*Darstellung der Vierring-Heterocyclus*

*Bis*( $\mu$ -dimethylarsinothio)-*bis*(tetracarboxylmangan) (**5a**): Zu der im Eisbad auf 0°C abgekühlten Lösung von 1.00 g (1.36 mmol) **1** in 150 ml Petrolether (60–70°C) wurden 0.56 g (4 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl gegeben und 1 h bei 0°C gerührt. Nach Kühlung auf –78°C fielen 250 mg (30%) **5a** aus, die abfiltriert und i. Hochvak. von Lösungsmittel und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl befreit wurden.

*Bis*( $\mu$ -dimethylarsinoseleno)-*bis*(tetracarboxylmangan) (**5b**): 2.00 g (2.44 mmol) **2** wurden in 15 ml Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 0.7 g (5 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl wurde 1 h gerührt. Dabei ging alles **2** in Lösung, und **5b** begann sich abzuscheiden. Nach Einengen auf das halbe Volumen i. Vak. wurde der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Benzol und Petrolether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.60 g (91%).

*Bis*( $\mu$ -dimethylarsinothio)-*bis*(tetracarboxylrhenium) (**6a**): Wie vorstehend aus 500 mg (0.51 mmol) **3** und 0.15 g (1.1 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl. Ausb. 360 mg (83%).

*Bis*( $\mu$ -dimethylarsinoseleno)-*bis*(tetracarboxylrhenium) (**6b**): Wie vorstehend aus 1.77 g (1.66 mmol) **4** und 0.50 g (3.5 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl. Ausb. 1.38 g (86%).

*Nachweis der Fünfring-Heterocyclus 7 und 8*: Frisch hergestellte Lösungen von **5** und **6** in Benzol oder Methylenchlorid zeigten nur die NMR-Signale dieser Verbindungen. Das vollständige Verschwinden dieser Signale unter Ausbildung der den Fünfringen zugeschriebenen Signale brauchte bei **5a** 30 min bei Raumtemp., bei **5b** 1½ h bei 50°C, bei **6a** 1 h bei 60°C und bei **6b** 4 h bei 50°C.

*Darstellung der phosphorhaltigen Sechsring-Heterocyclus*

*Bis*( $\mu$ -dimethylphosphinothio-S,P)-*bis*(tetracarboxylmangan) (**9a**): 3.12 g (4.25 mmol) **1** in 60 ml CCl<sub>4</sub> wurden bei 0°C mit 0.85 g (0.9 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCL versetzt. Ein nach kurzer Zeit gebildeter orangefarbener Niederschlag ging schnell wieder in Lösung. Danach wurde ½ h auf 55°C erwärmt und anschließend zur Entfernung des (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl i. Hochvak. zur Trockne eingengt. Nach Aufnehmen in 30 ml Benzol wurde heiß filtriert und dann auf 5 ml eingengt. Dabei fielen 610 mg (28%) **9a** aus, die abfiltriert, mit wenig Benzol gewaschen und getrocknet wurden. Mol.-Masse 520 (MS).

*Bis*( $\mu$ -dimethylphosphinoseleno-Se,P)-*bis*(tetracarboxylmangan) (**9b**): 1.50 g (1.82 mmol) **2** und 0.4 g (4 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCL in 50 ml Benzol wurden 40 min auf 50°C erwärmt, bei 50°C filtriert und dann auf 5 ml eingengt. Das ausgefallene unreine **9b** wurde wie vorstehend aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 250 mg (22%).

*Bis*( $\mu$ -dimethylphosphinothio-S,P)-*bis*(tetracarboxylrhenium) (**11a**): Wie **9a** aus 1.00 g (1.01 mmol) **3** und 0.24 g (2.5 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCL. Ausb. 90 mg (11%).

*Bis*( $\mu$ -dimethylphosphinoseleno-Se,P)-*bis*(tetracarboxylrhenium) (**11b**): Wie **9b** aus 1.00 g (0.92 mmol) **4** und 0.20 g (2 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCL. Das unreine Produkt wurde durch Auflösen in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Einengen im N<sub>2</sub>-Strom auf etwa 5 ml umkristallisiert. Ausb. 160 mg (20%).

*Darstellung der arsenhaltigen Sechsring-Heterocyclus*

Diese Komplexe ließen sich entweder direkt aus **1–4** oder durch Umlagerung aus den Vierring-Heterocyclus **5** und **6** gewinnen. Dafür werden im folgenden je zwei Beispiele gegeben.

*Bis*( $\mu$ -dimethylarsinothio-S,As)-*bis*(tetracarboxylmangan) (**10a**) aus **5a**: 240 mg (0.39 mmol) **5a** wurden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 45 min bei 40°C gerührt. Die Lösung wurde filtriert. Dann wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 5 ml Cyclohexan aufgeschlämmt. Nach Filtrieren und Waschen mit 1 ml Cyclohexan Ausb. 155 mg (64%), die i. Hochvak. getrocknet wurden.

*Bis*( $\mu$ -dimethylarsinoseleno-*Se,As*)-*bis*(tetracarbonylmangan) (**10b**) aus **5b**: 2.70 g (3.85 mmol) **5b** in 50 ml Benzol wurden 3 h bei 50°C gerührt. Nach Filtrieren bei 50°C wurde auf 10 ml eingengt. Es fielen 1.23 g (46%) Produkt aus, die abfiltriert, mit wenig Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden.

*Bis*( $\mu$ -dimethylarsinothio-*S,As*)-*bis*(tetracarbonylrhenium) (**12a**) aus **3**: 3.00 g (3.03 mmol) **3** und 0.9 g (6.5 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  in 50 ml Benzol wurden 1 h bei Raumtemp. und  $1\frac{1}{2}$  h bei 60°C gerührt. Nach Filtrieren bei 60°C wurde bei Raumtemp. auf 10 ml eingengt. Es kristallisierten 250 mg (10%) aus, die mit Cyclohexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden.

*Bis*( $\mu$ -dimethylarsinoseleno-*Se,As*)-*bis*(tetracarbonylrhenium) (**12b**) aus **4**: 1.75 g (1.64 mmol) **4** und 0.5 g (3.5 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  in 35 ml Benzol wurden 1 h bei Raumtemp. und 4 h bei 55°C gerührt. Aufarbeitung wie vorstehend ergab 75 mg (4%) **12b**.

Tetracarbonyl(dimethylthiophosphoryl)(trimethylphosphin)mangan (**14**): 350 mg (0.67 mmol) **9a** und 0.15 g (2.0 mmol)  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  in 10 ml Benzol wurden 24 h bei 40°C gerührt. Anschließend wurde mit Benzol über eine 2 cm  $\times$  20 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Die erste gelbe Fraktion wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und bei 70°C in 10 ml Cyclohexan und 2 ml Petrolether (60–70°C) aufgenommen. Bei Raumtemp. kristallisierten daraus 95 mg (21%) goldgelbes, luftstabiles **14** vom Zers.-P. 120°C, die mit wenig Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{MnO}_4\text{P}_2\text{S}$  (336.1) Ber. C 32.17 H 4.46 Mn 16.35 Gef. C 31.41 H 4.62 Mn 16.07

[167/76]