

Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphinsulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, XII<sup>1)</sup>

## Die Isomerisierung sekundärer Phosphinoxide an Carbonyl-(halogeno)metall-Komplexen des Mangans und Rheniums

Ekkehard Lindner\* und Bernd Schilling

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 16. Dezember 1976

---

Die sekundären Phosphinoxide  $R_2HPO$  ( $R = C_6H_5$  (**2a**),  $CH_3$  (**2b**)) lassen sich gemäß Gl. (2) an den Pentacarbonyl(halogeno)mangan- bzw. -rhenium-Systemen  $XM(CO)_5$  (**4, 5**) in die komplex-stabilisierten phosphinigen Säuren  $R_2POH$  überführen. Die *P*-isomeren Mangan- und Rhenium-Komplexe  $(CO)_4XMPR_2OH$  (**6, 7**) sind gegenüber den außerordentlich labilen *O*-Isomeren  $(CO)_4XReOPHR_2$  (**3**) sehr beständig. Die IR-, Raman-, <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren werden diskutiert.

**The Behavior of Mono- and Diorganylphosphine Sulfides towards Metal Carbonyl Systems, XII<sup>1)</sup>**  
**The Isomerization of Secondary Phosphine Oxides on Carbonyl(halogeno) Metal Complexes of Manganese and Rhenium**

Secondary phosphine oxides  $R_2HPO$  ( $R = C_6H_5$  (**2a**),  $CH_3$  (**2b**)) can be transformed into the complex-stabilised phosphinic acids  $R_2POH$  on the pentacarbonyl(halogeno)manganese and -rhenium systems  $XM(CO)_5$  (**4, 5**). In contrast to the extremely labile *O*-isomers  $(CO)_4XReOPHR_2$  (**3**) the *P*-isomeric manganese and rhenium compounds  $(CO)_4XMPR_2OH$  (**6, 7**) are very stable. The IR, Raman, <sup>1</sup>H, and <sup>31</sup>P NMR spectra are discussed.

---

Frühere Arbeiten<sup>2-4)</sup> befaßten sich mit dem Verhalten mehrerer sekundärer Phosphinsulfide gegenüber Kohlenoxid-Komplexen von Metallen der VII. und VI. Nebengruppe. Nachdem auch sekundäre Phosphinoxide wie die homologen Sulfide in der Regel in der Oxidform<sup>5-7)</sup> vorliegen, lag es nahe ihre Isomerisierung in die entsprechenden phosphinigen Säuren an Übergangsmetallcarbonylsystemen speziell der VII. Nebengruppe zu untersuchen. Wegen der tautomeren Oxidstruktur ist zunächst eine Verknüpfung dieser Liganden über Sauerstoff an ein Übergangsmetall zu erwarten.

<sup>1)</sup> XI. Mittel.: E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. **117**, C93 (1976).

<sup>2)</sup> E. Lindner und H. Dreher, Angew. Chem. **87**, 447 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 416 (1975).

<sup>3)</sup> E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. **104**, 331 (1976).

<sup>4)</sup> E. Lindner und W. P. Meier, J. Organomet. Chem. **114**, 67 (1976).

<sup>5)</sup> H. R. Hays, J. Org. Chem. **33**, 3690 (1968).

<sup>6)</sup> M. M. Rauhut und H. Currier, J. Org. Chem. **26**, 4626 (1961).

<sup>7)</sup> H. J. Kleiner, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 751.



Verbindungen mit funktionellen OH-Gruppen wurden von *Kraihanzel* et al.<sup>9)</sup> auch schon bei anderen Metallen durch Umsetzung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit  $\text{PR}_2\text{Cl}$  zu  $(\text{CO})_5\text{MoPR}_2\text{Cl}$  und Hydrolyse von letzterem zu  $(\text{CO})_5\text{MoPR}_2\text{OH}$  erhalten.

Die in unpolaren Solventien mäßig löslichen, ziemlich hygroskopischen Komplexe **6**, **7** sind relativ stabil gegen Luftsauerstoff und im Falle der Methylverbindungen **6b'** und **7a'**, **b'**, **c'** sublimierbar.

Der monomere Aufbau der *P*-isomeren Komplexe **7** ergibt sich aus den Massenspektren (s. Schema).

### IR- und Raman-Spektren

Die IR- und Raman-Spektren der sekundären Phosphinnoxide **2a**, **b** sind denen der entsprechenden Sulfide im wesentlichen an die Seite zu stellen<sup>3)</sup>.

In den IR- und Raman-Spektren der *O*- und *P*-isomeren Komplexe **3** und **6**, **7** beobachtet man in jedem Falle 4 intensive C–O-Absorptionen ( $\Gamma = 3A' + A''$ ;  $C_s$ -Pseudosymmetrie; vgl. Tab. 1). Die auf die symmetrische Streckschwingung ( $A'$ ) der zueinander *cis*-ständigen CO-Gruppen (*trans*-Stellung zu den Liganden X und  $\text{R}_2\text{HPO}$  bzw.  $\text{PR}_2\text{OH}$ ) zurückzuführende Bande kann als Sonde für die relativen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Phosphinnoxide bzw. Phosphinigsäure-Liganden betrachtet werden. Im Falle der *O*-Isomeren **3a**, **b** ist diese Bande gegenüber der Absorption, welche auf die antisymmetrische Streckschwingung der zueinander in *trans*-Stellung stehenden CO-Gruppen zurückzuführen ist, erwartungsgemäß langwellig verschoben. In den Spektren der *P*-Isomeren **6**, **7** erscheint diese Bande im Vergleich zur Absorption der C–O-Valenzschwingungen der Rasse  $A''$  dagegen bei höheren Frequenzen. Dieses Verhalten weist auf die besseren  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften des Phosphors im Vergleich zum Sauerstoff hin und dient gleichzeitig als Unterscheidungsmerkmal und Beweis für das Vorliegen von Isomeren.

Die in den IR-Spektren der Phenylverbindungen **6b** und **7b** als verbreiterte Absorption auftretende und gegenüber den Methylderivaten **6b'** und **7a'**, **b'**, **c'** langwellig verschobenen Bande für  $\nu(\text{PO}-\text{H})$  läßt auf Wasserstoffbrückenbindungen schließen. Bei **7a'**, **b'**, **c'** ist  $\nu(\text{PO}-\text{H})$  abhängig von dem an das Metall gebundenen Halogenatom und fällt in der Reihe  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  ab.

Im langwelligen Bereich konnten außerdem einige Metall-Halogen-Valenzschwingungen entsprechend den in der Literatur angegebenen Werten<sup>10, 11)</sup> einwandfrei zugeordnet werden [**6b** bzw. **6b'**:  $\nu(\text{Mn}-\text{Br}) = 226 \text{ s-m}$  bzw.  $225 \text{ cm}^{-1}$ ; **7a'**:  $\nu(\text{Re}-\text{Cl}) = 278 \text{ cm}^{-1}$  (Nujolsuspension)].

### NMR-Spektren

Die Phosphinnoxide **2a**, **b**<sup>7)</sup> liefern mit geringen Abweichungen praktisch das gleiche <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wie die homologen Sulfide<sup>12)</sup>. Da in den Komplexen  $(\text{CO})_4\text{XMPr}_2\text{OH}$  (**6**, **7**) der Phosphinligand in der tautomeren Form der phosphinigen Säure vorliegt, unter-

<sup>9)</sup> C. S. *Kraihanzel* und C. M. *Bartish*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3572 (1972).

<sup>10)</sup> D. M. *Adams*, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 139, Edward Arnold Publishers Ltd., London 1967.

<sup>11)</sup> A. *Finch*, P. M. *Gates*, K. *Redcliffe*, F. N. *Dickson* und F. F. *Bentley*, Chemical Applications of Far-Infrared-Spectroscopy, S. 139, Academic Press, London und New York 1967.

<sup>12)</sup> L. *Maier*, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 2, S. 43, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York 1965.

Tab. 1. IR- und Raman-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Liganden **2a, b** und der *O*- und *P*-isomeren Komplexe **3a, b** bzw. **6, 7**

$\nu(\text{PO}-\text{H})$		$\nu(\text{C}-\text{O})$		$\nu(\text{P}=\text{O}), \nu(\text{P}-\text{OH})$	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
<b>2a</b>				fest/KBr 1195 sst	Festkörper 1187 st
<b>2b</b>				Film 1170 sst	flüssig 1157 m-st
<b>3a</b>		in $\text{CCl}_4$			
		2108 m	(A')		
		2009 sst	(A'')		
		1989 st	(A')		
		1939 st	(A')		
<b>3b</b>		2110 m	(A')		
		2010 sst	(A'')		
		1988 st	(A')		
		1940 st	(A')		
<b>6b</b>	fest/KBr 3170 m, b	in n-Hexan		Festkörper	fest/KBr
		2096 m-st	(A')	2092 st	1160 s
		2032 st	(A')	} 2019 st	
		2023 sst	(A'')		
		1961 st	(A')	1969 st	
<b>7b</b>	3018 m, b	2114 m	(A')	2110 sst	1160 s
		2024 sst	(A')	2022 st	
		2020 sst	(A'')	1999 st	
		1953 sst	(A')	1928 st	
<b>6b'</b>	fest/KBr 3245 m, b	in n-Hexan			fest/KBr
		2096 m	(A')		1145 m
		2035 st-sst	(A')		
		2020 sst	(A'')		
		1968 sst	(A')		
<b>7a'</b>	3170 m, b			Festkörper	
		2111 s-m	(A')	2118 sst	1178 m-st
		2027 m-st	(A')	2050 m	
		2009 sst	(A'')	2031 sst	
		1952 sst	(A')	1943 sst	
<b>7b'</b>	3320 s-m	Festkörper			
	3320 ss	2109 m	(A')	2121 sst	1135 st
		2027 st	(A')	2040 sst	
		2010 sst	(A'')	2002 sst	
		1954 st-sst	(A')	1934 sst	
<b>7c'</b>	3270 m, b	2105 m	(A')	2105 st	1120 s
		2028 st-sst	(A')	} 2010 st	
		2012 sst	(A'')		
		1958 sst	(A')	1960 sst	Festkörper 1128 ss

scheiden sich die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in ganz charakteristischer Weise von den freien Liganden **2a, b** (Tab. 2).

Bei **6b'** und **7a', b', c'** erhält man für die Methylprotonen ein durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplung hervorgerufenen Dublett. Das OH-Proton erscheint in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $(\text{CO})_4\text{XReP}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  (**7a', c'**) als breites Signal. Im Falle von  $(\text{CO})_4\text{BrReP}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  (**7b'**) spaltet dieses Signal in ein Dublett auf. Diese Aufspaltung ist bei allen Verbindungen

mit funktionellen P–El–H-Gruppierungen (El = nicht NMR-aktives Atom)<sup>13, 14</sup> zu erwarten. Das verbreiterte Singulett in den Spektren von **7a'** und **c'** hängt wahrscheinlich mit Austauschvorgängen des Protons, wie sie auch häufig bei Alkoholen vorkommen, zusammen. Die gleiche Erscheinung wurde auch schon bei den Pentacarbonyl(mercapto-phosphin)-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs beobachtet<sup>4</sup>.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Liganden  $R_2HPO$  (**2a, b**) und der *P*-isomeren Komplexe  $(CO)_4XMPR_2OH$  (**6, 7**) (in  $CDCl_3$ ; int. Stand. TMS)

Verbindung	chem. Verschiebung $\delta$				Kopplungskonstanten $J$			
	$CH_3$	$C_6H_5$	PH	OH	$J_{HPCH}$	$J_{PCH}$	$J_{POH}$	$J_{PH}$
<b>2b</b> <sup>a)</sup>	1.05		6.78		3.6	13		452
<b>6b'</b>	1.97			5.40		7.8		
<b>7a'</b>	2.01			6.03		7.8		
<b>7b'</b>	2.05			5.78		7.8	2.0	
<b>7c'</b>	2.07			5.40		7.8		
<b>2a</b>		7.47	7.98					478
<b>6b</b>		7.47		6.90				
<b>7b</b>		7.62		6.74				

<sup>a)</sup> In  $C_6D_6$ .

In den <sup>1</sup>H-entkoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Komplexe  $(CO)_4BrMP(C_6H_5)_2OH$  (**6b** und **7b**) sind die <sup>31</sup>P-Signale gegenüber Diphenylphosphinoxid (**2a**) bemerkenswert nach tiefem Feld verschoben, was auf das Vorliegen direkter Metall-Phosphor-Bindungen hinweist [<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta$  (ppm) = –19.8 (**2a**); –119.9 (**6b**); –69.8 (**7b**); ext. Stand. 85proz. Phosphorsäure].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Außerdem sind wir den Firmen Schering AG und Hoechst AG für die kostenlose Überlassung von Triisobutylaluminium (zur Darstellung von  $Mn_2(CO)_{10}$ ) bzw. Dimethylphosphinoxid zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre in getrockneten und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – Massenspektren: Spektrometer MS 9 AEI Scientific Apparatus, 70 eV, Ionenquelle 70°C. – IR-Spektren: Beckman IR 12. – Raman-Spektren: Coderg-PH-1 (Argon-Laser, Erregerlinie 476.5 nm, Energie 330 mW). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 A. – <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer HFX 90 der Firma Bruker.

### 1. Darstellung der *O*-isomeren Komplexe $(CO)_4XReOPH(C_6H_5)_2$ (**3a, b**)

1. Bromo(tetracarbonyl)(diphenylphosphinoxid)rhenium (**3a**): 1.53 g (4.05 mmol) **2a** und 0.82 g (4.05 mmol) **1a** werden in 50 ml THF 1 h bei Raumtemp. belassen; Nachweis des Produkts IR-spektroskopisch.

2. Tetracarbonyliodo(diphenylphosphinoxid)rhenium (**3b**): Man läßt 1.61 g (3.8 mmol) **2a** und 0.767 g (3.8 mmol) **1b** in 50 ml THF 1 h bei Raumtemp. reagieren; Nachweis des Produkts IR-spektroskopisch.

<sup>13)</sup> J. R. van Wazer und J. A. Letcher, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, S. 221, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York 1967.

<sup>14)</sup> R. A. Y. Jones und A. R. Katritzky, Angew. Chem., 74, 60 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 32 (1962).

II. Darstellung der P-isomeren Komplexe  $(CO)_4XMPR_2OH$  (6, 7)

1. *Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydimethylphosphin)mangan (6b')*: 1298 mg (4.5 mmol) **4b** werden mit 390 mg (5 mmol) **2b** in 50 ml Benzol im Einschlußrohr 24 h bei 80 °C umgesetzt. Die orangefarbenen bei 40 °C schmelzenden Kristalle sublimieren bei 40 °C i. Hochvak., Ausb. 980 mg (67%).

$C_6H_7BrMnO_5P$  (324.8) Ber. C 22.25 H 2.15 Br 24.61 Mn 16.92  
Gef. C 21.83 H 2.07 Br 23.94 Mn 17.34  
Molmasse 326 (MS, bez. auf  $^{81}Br$ )

2. *Tetracarbonylchloro(hydroxydimethylphosphin)rhenium (7a')*: 1626 mg (4.5 mmol) **5a** und 390 mg (5 mmol) **2b** werden in 50 ml Benzol im Einschlußrohr 24 h bei 120 °C umgesetzt. Die farblosen bei 76 °C schmelzenden Kristalle sublimieren bei 60 °C i. Hochvak., Ausb. 1510 mg (81.5%).

$C_6H_7ClO_5PRe$  (411.6) Ber. C 17.49 H 1.70 Cl 8.60 Re 45.24  
Gef. C 17.44 H 1.61 Cl 8.56 Re 44.86  
Molmasse 412 (MS, bez. auf  $^{37}Cl$ ,  $^{185}Re$ )

3. *Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydimethylphosphin)rhenium (7b')*: 1827 mg (4.5 mmol) **5b** und 390 mg (5 mmol) **2b** werden in 50 ml Benzol im Einschlußrohr 24 h bei 120 °C umgesetzt. Die farblosen bei 60 °C schmelzenden Kristalle sublimieren bei 60 °C i. Hochvak., Ausb. 2052 mg (79%).

$C_6H_7BrO_5PRe$  (456.1) Ber. C 15.79 H 1.53 Br 17.54  
Gef. C 15.97 H 1.48 Br 16.92  
Molmasse 456 (MS, bez. auf  $^{81}Br$  und  $^{185}Re$ )

4. *Tetracarbonyliodo(hydroxydimethylphosphin)rhenium (7c')*: 2038 mg (4.5 mmol) **5c** und 390 mg (5 mmol) **2b** werden in 50 ml Benzol im Einschlußrohr 24 h bei 120 °C umgesetzt. Die farblosen bei 68 °C schmelzenden Kristalle sublimieren bei 60 °C i. Hochvak., Ausb. 1760 mg (78%).

$C_6H_7IO_5PRe$  (503.1) Ber. C 14.31 H 1.39 I 25.25  
Gef. C 14.31 H 1.26 I 26.10  
Molmasse 503 (MS, bez. auf  $^{187}Re$ )

5. *Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydiphenylphosphin)mangan (6b)*: 1293 mg (4.7 mmol) **4b** und 949 mg (4.7 mmol) **2a** werden in 50 ml n-Heptan auf 60 °C erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Temp. noch ca. 5 h aufrechterhalten. Nach Abkühlen wird von ausgefallenen Zersetzungsprodukten abfiltriert (D 3) und die Lösung auf -30 °C gekühlt. Orangefarbene Kristalle, Schmp. 56 °C, 1230 mg (58%).

$C_{16}H_{11}BrMnO_5P$  (448.8) Ber. C 42.70 H 2.45 Br 17.82 Mn 12.24  
Gef. C 42.96 H 2.63 Br 17.68 Mn 12.45  
Molmasse 450 (MS, bez. auf  $^{81}Br$ )

6. *Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydiphenylphosphin)rhenium (7b)*: 1300 mg (3.2 mmol) **5b** und 646 mg (3.2 mmol) **2a** werden in 50 ml n-Heptan umgesetzt. Nach Gasentwicklung fällt eine schmierige, farblose Verbindung an, die sich aber nach einiger Zeit vollständig wieder auflöst. Etwa 5 h wird bei 85 °C gehalten. Beim Abkühlen fällt nicht umgesetztes **5b** aus. Nach Abfiltrieren wird das Lösungsmittel auf -30 °C gekühlt. Farblose Kristalle, Schmp. 73 °C, Ausb. 1140 mg (61.4%).

$C_{16}H_{11}BrO_5PRe$  (580.1) Ber. C 33.09 H 1.89 Br 13.77 Re 32.10  
Gef. C 33.44 H 2.10 Br 13.36 Re 31.50  
Molmasse 580 (MS, bez. auf  $^{81}Br$ ,  $^{185}Re$ )