

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

110. Jahrg. Nr. 12

S. 3725–3964

Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphinsulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, XIII¹⁾

Das Verhalten von sekundären Phosphinsulfiden und -seleniden gegenüber Carbonylsystemen von Metallen der VII. Nebengruppe

Ekkehard Lindner und Bernd Schilling*

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

Eingegangen am 26. Januar 1977

Die sekundären Phosphinchalkogenide R_2HPEl [$El = S: R = CH_3$ (**1a**), C_2H_5 (**1b**), C_6H_5 (**1c**); $El = Se: R = C_6H_5$ (**4**)] reagieren mit den Pentacarbonyl(halogeno)mangan- und -rhenium-Komplexen $XM(CO)_5$ [$M = Re: X = Cl$ (**2a**), Br (**2b**), I (**2c**); $X = Br: M = Mn$ (**5a**), Re (**5b**)] bei 60–85°C zu den Chalkogen-verbrückten Verbindungen $(OC)_4XReSPHR_2$ (**3Sa–i**) bzw. $(OC)_4BrMSePHR_2$ (**6a, b**). Die *P*-Isomeren $(OC)_4XRePR_2SH$ (**3Pa–i**) erhält man aus **1a–c** und **2a–c** bei 120°C. Beim Erwärmen von **6a, b** erfolgt keine Umwandlung in *P*-Isomere mit funktioneller SeH-Gruppe. Unter Abspaltung von Selen gehen **6a, b** in die Diphenylphosphin-Komplexe $(OC)_4BrMPH(C_6H_5)_2$ (**7a, b**) über. Das Verhalten sekundärer Phosphinchalkogenide R_2HPEl ($El = O, S, Se$) gegenüber verschiedenen Metallcarbonylsystemen wird vergleichend diskutiert.

The Behavior of Mono- and Diorganylphosphine Sulfides towards Metal Carbonyl Systems, XIII¹⁾

The Behavior of Secondary Phosphine Sulfides and Selenides towards Carbonyl Systems of Group VII Metals

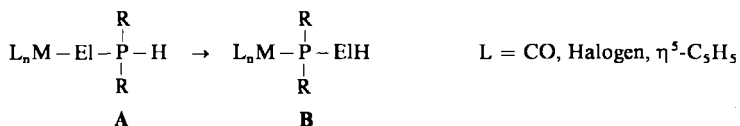
The secondary phosphine chalcogenides R_2HPEl [$El = S: R = CH_3$ (**1a**), C_2H_5 (**1b**), C_6H_5 (**1c**); $El = Se: R = C_6H_5$ (**4**)] react with the pentacarbonyl(halogeno)manganese and -rhenium complexes $XM(CO)_5$ [$M = Re: X = Cl$ (**2a**), Br (**2b**), I (**2c**); $X = Br: M = Mn$ (**5a**), Re (**5b**)] at 60–85°C to give the chalcogen-bridged compounds $(OC)_4XReSPHR_2$ (**3Sa–i**) and $(OC)_4BrMSePHR_2$ (**6a, b**), respectively. The *P*-isomers $(OC)_4XRePR_2SH$ (**3Pa–i**) are obtained

¹⁾ XII. Mitteil.: E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3266 (1977).

Chem. Ber. 110, 3725–3732 (1977)

from **1a–c** and **2a–c** at 120°C. On warming of **6a, b** no transformation into *P*-isomers with functional SeH groups occurs. By elimination of selenium **6a, b** were converted into the diphenylphosphine complexes $(OC)_4BrMPH(C_6H_5)_2$ (**7a, b**). The behavior of secondary phosphine chalcogenides R_2HPEl ($El = O, S, Se$) towards different metal carbonyl systems is discussed comparatively.

Bekanntlich liegen die sekundären Phosphinchalkogenide R_2HPEl ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; $El = O, S, Se$) im freien Zustand ausschließlich in der Chalkogenid-Form vor^{2–4}). Eine Isomerisierung in die entsprechenden, nur im komplexgebundenen Zustand stabilen Chalkogenophosphinigen Säuren R_2PElH gelingt an Carbonylsystemen einiger Metalle der VI. ($El = O, S$; $M = Cr, Mo, W^{5,6}$), VII. ($El = O$; $M = Mn, Re^{1,7}$); $El = S$; $M = Mn^{8)}$ und VIII. ($El = S$; $M = Fe^{9–11}$) Nebengruppe.



Um zu prüfen welche Übergangsmetalle aus diesen Nebengruppen sich für die Umlagerung $A \rightarrow B$ am besten eignen, wurde das Verhalten von sekundären Phosphinchalkogeniden auch gegenüber Pentacarbonyl(halogeno)rhenium-Systemen $XRe(CO)_5$ ($X = \text{Halogen}$) untersucht. *P*-Isomere Komplexe des Typs $(OC)_4XRe-PR_2SH$ eignen sich durch HX -Abspaltung für die Darstellung sechsgliedriger anorganischer Heterocyclen mit Rhenium-Phosphor-Schwefel-Bindung¹², wie sie von Mangan schon vor einiger Zeit erstmals beschrieben worden sind¹³.

Um einen Eindruck von der unterschiedlichen Stabilität der Metall-Chalkogen-Bindung in diesen Verbindungen zu erhalten, wurden schließlich auch die Mangan- und Rhenium-Komplexe $BrM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$) mit Diphenylphosphinselenid umgesetzt.

Resultate und Diskussion

Läßt man R_2HPS (**1a–c**) in *n*-Heptan mit $XRe(CO)_5$ (**2a–c**) reagieren, so tritt erst bei 85°C CO-Substitution ein unter Bildung der an Luft relativ stabilen, farblosen *S*-isomeren Komplexe **3Sa–i**, die sich nur in polaren Solventien befriedigend lösen.

²⁾ L. Maier, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 2, S. 43, Wiley-Interscience, New York 1965.

³⁾ L. Maier, Helv. Chim. Acta **49**, 1000 (1966); **49**, 1249 (1966).

⁴⁾ H. R. Hays, J. Org. Chem. **33**, 3690 (1968).

⁵⁾ E. Lindner und W. P. Meier, J. Organomet. Chem. **114**, 67 (1976).

⁶⁾ C. S. Kraihanzel, J. Organomet. Chem. **73**, 137 (1974).

⁷⁾ E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. **114**, C23 (1976).

⁸⁾ E. Lindner und H. Dreher, Angew. Chem. **87**, 447 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 416 (1975); J. Organomet. Chem. **104**, 331 (1976).

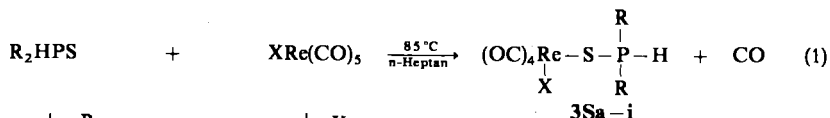
⁹⁾ R. C. Dobbie, P. R. Mason und R. J. Porter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 612.

¹⁰⁾ R. C. Dobbie und P. R. Mason, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1124.

¹¹⁾ P. Piraino und F. Faraone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 610.

¹²⁾ E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. **117**, C93 (1976).

¹³⁾ E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. **105**, 85 (1976).



	R
1a	CH ₃
b	C ₂ H ₅
c	C ₆ H ₅

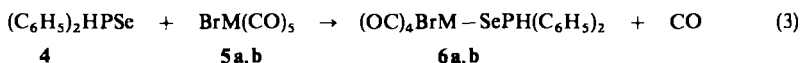
	X
2a	Cl
b	Br
c	I

X \ R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
Cl	a	b	c
Br	d	e	f
I	g	h	i

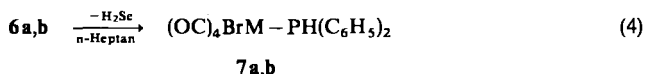


Die entsprechenden in allen gängigen organischen Solventien gut löslichen und gegenüber Luftsauerstoff relativ unempfindlichen *P*-Isomeren **3Pa-i** mit funktionellen SH- und X-Gruppen erhält man aus **1a-c** und **2a-c** bei 120°C in Benzol im Einschlußrohr, neben Zersetzungsprodukten auch beim Erwärmen von **3Sa-i** im Hochvakuum. Infolge der labilen Re-CO-Bindung lassen sich die Isomeren **3Sa-c** und **3Pa** nicht analysenrein darstellen. Die Massenspektren von **3S** und **3P** zeigen neben dem Molekülpeak die übliche sukzessive CO-Abspaltung¹⁴⁾.

Bei der Einwirkung von (C₆H₅)₂HPSe (**4**) auf BrM(CO)₅ [M = Mn (**5a**), Re (**5b**)] in n-Heptan entstehen die monomeren *Se*-verknüpften Mangan- und Rhenium-Komplexe (OC)₄BrM-SePH(C₆H₅)₂ (**6a, b**), die sich in ihrer Reaktivität entscheidend von den bereits bekannten O- und S-haltigen sekundären Phosphinchalkogenid-Komplexen von Mangan und Rhenium unterscheiden^{1, 7, 8)}.



	M
a	Mn
b	Re



Mit starken Basen wie KOH erfolgt momentan Selenabspaltung. Eliminierung von HBr und Ringschluß zu entsprechenden sechsgliedrigen Heterocyclen werden nicht beobachtet^{12, 13)}. Beim Erwärmen von **6a, b** in n-Heptan tritt H₂Se-Entwicklung ein unter Bildung der für M = Mn (**7a**)¹⁵⁾ schon bekannten Diphenylphosphin-Komplexe (OC)₄BrM-PH(C₆H₅)₂ (**7a, b**). Vermutlich wird Selen zunächst elementar aus **6a, b** abgespalten, das anschließend als Dehydrierungsmittel dem Lösungsmittel Wasserstoff entzieht. In protonenfreien Solventien unterbleibt die H₂Se-Entwicklung. Entsprechende *P*-Isomere des Typs (OC)₄BrM-P(C₆H₅)₂SeH sind also nicht zugänglich.

¹⁴⁾ J. Müller, Angew. Chem. **84**, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 653 (1972).

¹⁵⁾ P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, J. Organomet. Chem. **42**, 145 (1972).

Die IR-Spektren von **3S**, **3P** und **6** sind denen der bereits bekannten Mangan-Verbindungen⁸⁾ ähnlich und zeigen im 5μ -Bereich vier starke CO-Banden ($3A' + A''$, C_4 -Pseudosymmetrie; vgl. Tab. 2). Bei **3S** und **6** absorbiert die symmetrische Streckschwingung (Rasse A') der zueinander *cis*-ständigen CO-Gruppen längerwellig als die Schwingung der Rasse A'' , erkennbar an den markanten Intensitätsunterschieden der CO-Banden. In den Spektren von **3P** beobachtet man gerade das umgekehrte Bild. Dieses Verhalten ist auf die unterschiedlichen π -Acceptoreigenschaften der über Schwefel (Selen) bzw. Phosphor gebundenen Liganden zurückzuführen⁵⁾. Damit lassen sich **3S** und **3P** leicht und eindeutig voneinander unterscheiden. Auch die Zuordnung von $\nu(\text{P}=\text{El})$ und $\nu(\text{P}-\text{SH})$ (vgl. Tab. 2) gestattet eine Unterscheidung der Isomeren. Bei **3S** und **6** wirkt sich die direkte $\text{M}-\text{El}$ -Bindung in einer langwelligen Verschiebung von $\nu(\text{P}=\text{El})$ um etwa 30 bzw. 10 cm^{-1} gegenüber den freien Liganden **1a-c** bzw. **4** aus. Dieser Effekt verstärkt sich bei **3P**, $\nu(\text{P}-\text{SH})$ ist gegenüber **1a-c** um mehr als 80 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

In den IR- und Raman-Spektren von **6a, b** (Phase: fest/KBr bzw. Festkörper) erscheint bei 3350 cm^{-1} je eine Bande im Erwartungsbereich von $\nu(\text{P}-\text{H})$ (für **4**: 2355 cm^{-1}). Sie ist nicht auf $\nu(\text{Se}-\text{H})$ zurückzuführen, da diese Bande unterhalb 2300 cm^{-1} auftritt¹⁶⁾. Im festen Zustand ist das Proton in **6a, b** gemäß **A** also direkt an den Phosphor gebunden.

Die Isomeren **3S** und **3P** lassen sich auch mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren unterscheiden (vgl. Tab. 1). Erwartungsgemäß entsprechen die Aufspaltungsmuster der Spektren von **3S** denen der freien Liganden **1a-c**. In den *P*-isomeren Methyl- und Ethylverbindungen **3Pd, e** und **3Pg, h** liegt zwischen dem SH-Proton und den Protonen der Methyl- bzw. Ethylgruppen keine Wechselwirkung vor. Die Kopplung mit dem Phosphor

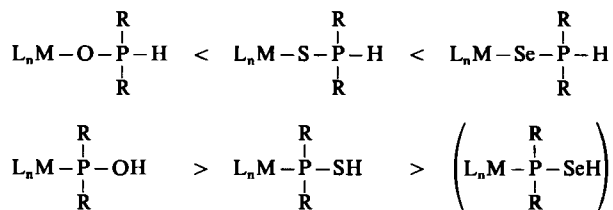
Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Liganden R_2HPS (**1a-c**) und der bindungsisomeren Komplexe **3S** und **3P** (in CDCl_3 ; int. Standard TMS)

Verb.	Chemische Verschiebungen δ					Kopplungskonstanten (Hz)			
	P-H	S-H	CH_2	CH_3	C_6H_5	$J_{\text{P-H}}$	$J_{\text{P-SH}}$	J_{PCH}	J_{HPCH}
1a	7.0			1.8		451		14	4.5
3Sd	7.2			2.0		492		14	5
3Sg	7.2			2.0		494		14	5
3Pd		3.92		2.2			4.5	8	
3Pg		3.47		2.1			4	7.8	
1b	6.5		1.9	1.3		432		5.5	
3Se	6.6		2.1	1.2		480			
3Sh	6.6		2.1	1.2		480			
3Pe		3.78	2.2	1.3			3.8		
3Ph		3.51	2.2	1.3			3		
1c	8.0				7.7	466			
3Sf	8.7				6.28	488			
3Si	8.8				7.82	450			
3Pf		5.2			7.5		3		
3Pi		4.8			7.5		3		

¹⁶⁾ N. Sharghi und I. Lalezari, Spectrochim. Acta **20**, 237 (1964).

über das nicht NMR-aktive Schwefelatom^{17,18)} führt zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von ca. 4 Hz.

Nachdem nunmehr das Verhalten einiger repräsentativer sekundärer Phosphinchalkogenide R_2HPEl ($El = O, S, Se$) gegenüber Carbonylsystemen von Metallen der VI. und VII. Nebengruppe untersucht worden ist, lassen sich folgende vergleichende Gegenüberstellungen der einzelnen Isomerentypen treffen:



Bei gleichbleibendem Übergangsmetall M nimmt die Stabilität der Metall-Chalkogen-Bindung von Sauerstoff über Schwefel zu Selen in beachtlicher Weise zu. So können O-verknüpfte Komplexe beim Mangan nicht mehr isoliert werden und sind auch beim Rhenium nur kurzzeitig nachweisbar⁷⁾. Über Schwefel gebundene Verbindungen sind dagegen von fast allen bisher untersuchten Übergangsmetallen zugänglich. Bei den sekundären Phosphinselenid-Komplexen **6a, b** ist schließlich nur mehr die Se-isomere Form bekannt. Umgekehrt sind die P-Isomeren beim Sauerstoff am stabilsten und nur als solche isolierbar. Im Falle der sekundären Phosphinsulfide sind beide Isomere gleichermaßen zugänglich, wenngleich natürlich auch hier das P-Isomere die thermodynamisch beständigere Form darstellt. P-Isomere bei sekundären Phosphinseleniden bilden sich infolge Selenabspaltung nicht mehr. Insgesamt läßt sich feststellen, daß eine Zunahme der Stabilität der Metall-Chalkogen-Bindung innerhalb einer homologen Reihe von Übergangsmetallen ($Cr < Mo < W$; $Mn < Re$) beobachtet wird. Für Isomerisierungsreaktionen von sekundären Phosphinchalkogeniden in ihre Chalkogenophosphinigen Säuren eignen sich vor allem die Übergangsmetalle der 3d-Reihe Chrom⁵⁾ und Mangan⁸⁾, da sie unter besonders milden Bedingungen ablaufen.

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

¹⁷⁾ J. R. Van Wazer und J. A. Letcher, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, S. 221, Wiley-Interscience, New York 1967.

¹⁸⁾ R. A. Y. Jones und A. Katritzky, Angew. Chem. 74, 60 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 32 (1962).

Tab. 2. Eigenschaften sowie spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen 3S, 3P und 6

Verb.	-rhenium	Schmp. (°C)	Summenformel Molmasse	C	H	El	X	M	$\nu(\text{C}-\text{O})^{\text{a}}$ (cm^{-1})	$\nu(\text{P}=\text{E})^{\text{a}}$ $\nu(\text{P}-\text{SH})$ (cm^{-1})
3Sd	Bromotetracarbonyl- (dimethylphosphin- sulfid-S)	185	$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_4\text{PReS}$ 472.2	Ber. 15.25 Gef. 15.39	1.48 1.60	6.55 6.31	16.92 16.80	39.42 41.05	A' A' A' A' 2111, 2011, 1996, 1949	556 m
3Se	Bromotetracarbonyl- (diethylphosphin- sulfid-S)	68	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}_4\text{PReS}$ 500.2	Ber. 19.25 Gef. 19.08	2.23 2.10	6.42 6.21	15.98 16.23		2109, 2011, 1994, 1948	562 m
3Sf	Bromotetracarbonyl- (diphenylphosphin- sulfid-S)	72	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrO}_4\text{PReS}$ 596.1	Ber. 32.23 Gef. 31.97	1.84 1.72	5.37 4.93	13.41 13.11		2110, 2013, 1997, 1946	598 m
3Sg	Tetracarbonyl- (dimethylphosphin- sulfid-S)jodo-	85	$\text{C}_8\text{H}_7\text{IO}_4\text{PReS}$ 519.1	Ber. 13.87 Gef. 13.97	1.35 1.39	6.16 5.89	24.44 24.13		2105, 2010, 1994, 1950	555 m
3Sh	Tetracarbonyl- (diethylphosphin- sulfid-S)jodo-	72	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{IO}_4\text{PReS}$ 547.2	Ber. 17.55 Gef. 17.98	2.01 2.15	5.85 5.38	23.19 22.91		2102, 2008, 1994, 1948	556 m
3Si	Tetracarbonyl- (diphenylphosphin- sulfid-S)jodo-	92	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{IO}_4\text{PReS}$ 643.2	Ber. 29.85 Gef. 29.41	1.71 1.71	4.97 4.63	19.73 19.52		2104, 2010, 1995, 1946	600 s
3Pb	Tetracarbonylchloro- (diethylmercapto- phosphin-P)	70	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_4\text{PReS}$ 455.7	Ber. 21.07 Gef. 20.87	2.41 2.19	7.04 6.59	7.78 7.33		A' A' A' A' 2110, 2030 ^d , 2015, 1952	495 s
3Pc	Tetracarbonylchloro- (mercaptodiphenyl- phosphin-P)	110	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClO}_4\text{PReS}$ 551.7	Ber. 34.80 Gef. 34.59	1.99 1.72	5.81 5.29	6.42 6.72		2110, 2020 ^d , 2012, 1948	542 s
3Pd	Bromotetracarbonyl- (mercaptodimethyl- phosphin-P)	86	$\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4\text{PReS}$ 472.2	Ber. 15.25 Gef. 15.61	1.48 1.57	6.55 6.55	16.92 16.92	39.42 40.36	2110, 2026, 2012, 1950	510 s

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	-rhenium	Schmp. (°C)	Summenformel Molmasse		Analyse				$\nu(\text{C}-\text{O})^{\text{e}}$ (cm^{-1})	$\nu(\text{P}=\text{E})^{\text{e)}$ $\nu(\text{P}-\text{SH})$ (cm^{-1})
			Ber.	Gef.	C	H	EI	X		
3Pe	Bromotetracarbonyl- (diethylmercapto- phosphin-P)	42	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}_4\text{PReS}$ 500.2	Ber. 500 ^{a)} Gef. 500 ^{a)}	Ber. 19.25 Gef. 18.97	2.23 2.11	6.42 6.10	15.98 15.27	2112, 2030, 2018, 1951	496 s
3Pf	Bromotetracarbonyl- (mercaptodiphenyl- phosphin-P)	74	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrO}_4\text{PReS}$ 596.2	Ber. 596 ^{a)} Gef. 596 ^{a)}	Ber. 32.23 Gef. 32.78	1.84 1.95	5.37 5.02	13.41 13.27	2112, 2025 ^{d)} , 2018, 1954	540 s - m
3Pg	Tetracarbonyl- iodo(mercaptodi- methylphosphin-P)- phosphin-P)	63	$\text{C}_6\text{H}_7\text{IO}_4\text{PReS}$ 519.1	Ber. 520 ^{a)} Gef. 519.1	Ber. 13.87 Gef. 13.82	1.35 1.32	6.16 5.77	24.44 24.23	2105, 2028, 2012, 1953	501 s - m
3Ph	Tetracarbonyl- (diethylmercapto- phosphin-P)iodo- phosphin-P)	68	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{IO}_4\text{PReS}$ 547.2	Ber. 548 ^{a)} Gef. 547.2	Ber. 17.55 Gef. 17.98	2.01 2.15	5.85 5.38	23.29 22.91	2102, 2025 ^{d)} , 2010, 1953	500 m
3Pi	Tetracarbonyliodo- (mercaptodiphenyl- phosphin-P)	90	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{IO}_4\text{PReS}$ 643.2	Ber. 644 ^{a)} Gef. 643.2	Ber. 29.85 Gef. 29.99	1.71 1.89	4.97 4.70	19.73 19.58	2110, 2030 ^{d)} , 2020, 1958	535 m
6a	Bromotetracarbonyl- (diphenylphosphin- selenid-Se)mangan	97	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrMnO}_4\text{PSe}$ 511.5	Ber. 535 ^{b)} Gef. 535 ^{b)}	Ber. 37.50 Gef. 37.31	2.15 2.25	15.61 15.42	10.74 11.03	A' A' A' A' 2102, 2008 ^{e)} , 1991, 1952	522 m
6b	Bromotetracarbonyl- (diphenylphosphin- selenid-Se)	200	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrO}_4\text{PReSe}$ 643.1	Ber. 605 ^{b)} Gef. 605 ^{b)}	Ber. 29.86 Gef. 29.62	1.71 1.65	12.43 12.12	28.96 29.43	2082, 2010 ^{e)} , 1997, 1959	522 m

a) Massenspektroskop. (bez. auf ^{79}Br und ^{187}Re).b) Osmometr. in CH_2Cl_2 .c) Phase: Lösung/ CCl_4 .

d) Phase: Lösung/n-Hexan.

e) Phase: fest/KBr; $\nu(\text{P}=\text{S})$ für **1a**: 595 st - sst; **1b**: 587 m - st (Film/flüssig); **1c**: 636 m - st. (fest/KBr); $\nu(\text{P}=\text{Se})$ für **4**: 531 st (fest/KBr).

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Beckman IR 12. — Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Helium-Neon-Laser). — 1H -NMR-Spektren: Varian A 60 A. — Massenspektren: Spektrometer MS 9 AEI Scientific Apparatus. — Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der

1. Tetracarbonyl(halogeno)(diorganylphosphinsulfid-S)rhenium-Komplexe 3S (vgl. Tab. 2)

Jeweils äquimolare Mengen (3–4 mmol) R_2HPS (1a–c) und $XRe(CO)_5$ (2a–c) werden in 100 ml n-Heptan bei 85°C 5 h umgesetzt. Die heiße Lösung wird filtriert (D 3) und auf Raumtemp. gekühlt. Die Verbindungen 3S lassen sich aus Petrolether/ CH_2Cl_2 umkristallisieren. Ausb. 50–60%.

2. Tetracarbonyl(halogeno)(mercaptodiorganylphosphin-P)rhenium-Komplexe 3P (vgl. Tab. 2)

Jeweils äquimolare Mengen (3–4 mmol) R_2HPS (1a–c) und $XRe(CO)_5$ (2a–c) werden in benzolischer Lösung (80 ml) im Einschlußrohr 48 h auf 120°C erhitzt. Die Reinigung der aliphatischen Komplexe 3Pa, b, 3Pd, e und 3Pg, h erfolgt durch Sublimation bei 70°C i. Hochvak.; die Phenylverbindungen 3Pc, f, i werden aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 70–80%.

3. Bromotetracarbonyl(diphenylphosphinselenid-Se)mangan- und -rhenium-Komplexe 6a, b (vgl. Tab. 2)

Bei 60 bzw. 85°C werden jeweils äquimolare Mengen (3–5 mmol) $(C_6H_5)_2HPSe$ (4) mit $BrMn(CO)_5$ (5a) bzw. $BrRe(CO)_5$ (5b) in 80 ml n-Heptan umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung hält man die Temp. für 6a noch 1 h aufrecht. Beim Abkühlen der Lösung auf –30°C fallen $(OC)_4BrM-PH(C_6H_5)_2$ (7a, b) und nicht umgesetztes 5a, b aus. Nach dem Filtrieren (D 3) der Lösung wird diese i. Vak. auf 30 ml eingeeengt und bei 6a erneut auf –30°C gekühlt. Man erhält orangefarbene (6a) bzw. gelbe (6b) Kristalle; Ausb. 69–73%.

Bromotetracarbonyl(diphenylphosphin)mangan (7a): 1000 mg (1.95 mmol) 6a werden in n-Heptan bei 60°C 5 h erwärmt. Beim Abkühlen fallen orangefarbene Kristalle vom Schmp. 116°C an. Ausb. 82%. — Raman (Festkörper): 2363 cm^{-1} (PH). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.8$ (d, $J = 376$ Hz, PH).

$C_{16}H_{11}BrMnO_4P$ (432.7) Ber. C 44.37 H 2.54 Br 18.46 Gef. C 43.85 H 2.60 Br 17.34

Bromotetracarbonyl(diphenylphosphin)rhenium (7b): 1400 mg (2.17 mmol) 6b werden 5 h bei 95°C in n-Heptan erwärmt. Beim Abkühlen bilden sich farblose Kristalle vom Schmp. 128°C. Ausb. 76%. — Raman (Festkörper): 2355 cm^{-1} (PH). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.1$ (d, $J = 382$ Hz, PH).

$C_{16}H_{11}BrO_4PRe$ (564.1) Ber. C 34.03 H 1.95 Br 14.17 Gef. C 33.87 H 1.89 Br 13.74