

Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphinsulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, XIV¹⁾

Darstellung, Struktur und Eigenschaften anorganischer Heterocyclen mit Metall-Chalkogen-Phosphor-Metall-Bindung

Ekkehard Lindner* und Bernd Schilling

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

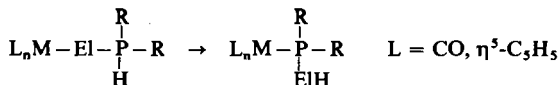
Eingegangen am 15. Februar 1977

Aus $(OC)_4BrMPR_2ElH$ [$M = Mn$ (1), Re (2)] erhält man durch Abspaltung von HBr mit Basen die sechsgliedrigen, anorganischen Heterocyclen $[-(OC)_4MPR_2El-]_2$ [$M = Mn$ (3a–d), Re (4a–d)]. Eigenschaften, Struktur- und Bindungsverhältnisse der Verbindungen 3 und 4 werden mit Hilfe von IR-, 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren diskutiert.

The Behavior of Mono- and Diorganylphosphine Sulfides towards Metal Carbonyl Systems, XIV¹⁾ Preparation, Structure, and Properties of Inorganic Heterocycles with Metal-Chalcogen-Phosphorus-Metal Linkage

Elimination of HBr with bases from $(OC)_4BrMPR_2ElH$ [$M = Mn$ (1), Re (2)] yields the six-membered inorganic heterocycles $[-(OC)_4MPR_2El-]_2$ ($M = Mn$ (3a–d), Re (4a–d)). Properties, structural and bonding conditions of the compounds 3 and 4 are discussed on the basis of IR, 1H and ^{31}P NMR spectra.

Sekundäre Phosphinchalkogenide R_2HPEl ($R =$ Alkyl-, Arylrest; $El = O, S$) isomerisieren unter Ausbildung funktioneller ElH -Gruppen an Carbonylsystemen von Metallen der VI.²⁾, VII.^{1,3–5)} und VIII.⁶⁾ Nebengruppe zu den entsprechenden chalkogenophosphinigen Säuren R_2PElH :



Weitere Untersuchungen haben sich vor allem mit Reaktionen an den funktionellen ElH -Gruppen befaßt. Sie lassen sich mit CH_2N_2 methylieren^{2,3)} und mit reinen oder perfluorierten Carbonsäureanhydriden acylieren⁷⁾. Die Perfluoracylderivate $L_nM-PR_2-EICOR_f$ ($R_f = CF_3, C_2F_5$) spalten für $El = S$ beim Erwärmen CO ab und

¹⁾ XIII. Mitteil.: E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3725 (1977).

²⁾ E. Lindner und W.-P. Meier, J. Organomet. Chem. 114, 67 (1976).

³⁾ E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. 104, 331 (1976).

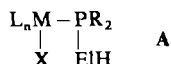
⁴⁾ E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. 114, C23 (1976).

⁵⁾ E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3266 (1977).

⁶⁾ P. Piraino und F. Faraone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 610.

⁷⁾ W. Rodatz, Dissertation, Univ. Tübingen 1977.

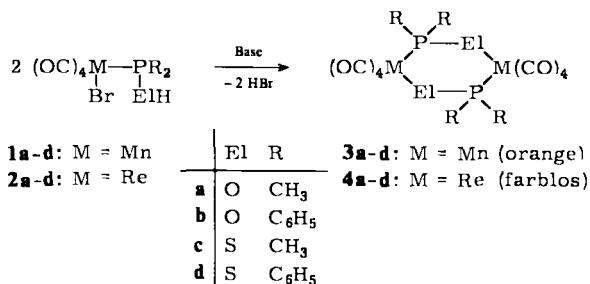
gehen in die (Perfluoralkylthio)-Verbindungen $L_nM-PR_2-EIR_f$ über⁷⁾. Oxidiert man komplexstabilisierte thiophosphinige Säuren, so sind erstmals Disulfide des Typs $L_nM-PR_2S-SPR_2-ML_n$ zugänglich⁸⁾. Außerdem lassen sich am Chalkogenatom verschiedene Kupplungsreaktionen mit Organo-IVb-Element-Verbindungen durchführen⁷⁾. Die hieraus resultierenden Derivate $[L_nMPR_2S]_{4-x}YR_x$ ($x = 1-3$; $Y = Si, Ge, Sn$) besitzen reaktive S-Y-Bindungen. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, Chalkogeno-phosphinigsäure-Komplexe mit zwei funktionellen Gruppen im Molekül zu synthetisieren. Formal kommen alle Verbindungen des Typs **A** mit einem Halogenatom (X) am



Übergangsmetall (z. B. $M = Mn, Re$) und einer ElH-Gruppe ($El = O, S$) am Phosphor in Frage. Vereint man zwei solche Moleküle durch HX-Austritt, so sind sechsgliedrige, anorganische Ringsysteme mit der Elementfolge Metall-Phosphor-Chalkogen-Metall zu erwarten. Der Prototyp dieser Heterocyclen wurde kürzlich beschrieben⁹⁾.

Resultate und Diskussion

Bei der Einwirkung verschiedener Basen (NH_3 , Amine, methanolische KOH-Lösung) auf die in Benzol oder Petrolether gelösten *P*-Isomeren $(OC)_4BrMPR_2ElH$ (**1**, **2a-d**) findet momentan HBr-Abspaltung unter Bildung der Ringverbindungen **3a-d** und **4a-d** statt¹⁰⁾.



Vahrenkamp et al.¹¹⁾ berichteten kürzlich über die Synthese gleicher und ähnlicher Verbindungen durch Umsetzung von $(CH_3)_2PCl$ mit den reaktiven Komplexen $[(OC)_4MElSn(CH_3)_3]_2$ ($El = S, Se$; $M = Mn, Re$). Für die auf beiden Wegen zugänglichen Ringe **3**, **4c** stimmen die unabhängig voneinander gefundenen experimentellen Daten im wesentlichen überein.

Im Gegensatz zu **3**, **4b** und **d** sind die Heterocyclen **3**, **4a** und **c** in organischen Solventien nur mäßig löslich. Mit Ausnahme von **3a** sind alle anderen Verbindungen relativ stabil gegenüber Luftsauerstoff. Der dimere Aufbau von **3** und **4** ergibt sich aus Molmasse-Bestimmungen bzw. den Massenspektren¹⁰⁾ (vgl. Tab. 3).

⁸⁾ J. Gumz, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1976.

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

¹⁰⁾ E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. **117**, C93 (1976).

¹¹⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 237 (1977).

Das Verhalten in Lösung und die Massenspektren weisen auf eine gegenüber **3**, **4c**, **d** höhere Stabilität der O-verknüpften Ringe **3**, **4a**, **b** hin. Letztere lösen sich ohne Zersetzung. Die Molmasse-Bestimmung ergibt gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Die etwas unterhalb der berechneten Molmassen liegenden Ergebnisse bei **3**, **4c**, **d** sind auf eine teilweise Dissoziation in wahrscheinlich solvensstabilisierte monomere Moleküle „(OC)₄M₂PR₂S“ zurückzuführen. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß sich bei der Darstellung von $[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{S}-]_2$ (**4c**) als Nebenprodukt ein Komplex der Zusammensetzung (OC)₄NH₃ReP(CH₃)₂S bildet, welcher als Ringspaltungsprodukt von **4c** mit NH₃ aufgefaßt werden kann. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

In den Massenspektren (Temp. der Ionenquelle 170 °C; Elektronenenergie 70 eV) von **3**, **4c**¹⁰⁾ beobachtet man als wesentliche Fragmentierung eine sukzessive CO-Eliminierung ausgehend von den Monomeren $[(\text{OC})_4\text{MP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]^+$, während die schrittweise CO-Abspaltung unter Erhaltung des Ringgerüsts weniger bevorzugt ist. Diese dominiert indessen bei den sauerstoffhaltigen Heterocyclen **3**, **4a**.

Einen Einblick in die Bindungsverhältnisse der Heterocyclen **3** und **4** gestatten die IR- und ¹H-NMR-Spektren. Im 5- μ -Bereich erscheinen in Abhängigkeit von der Auflösung jeweils 4–6 C–O-Absorptionsbanden (vgl. Tab. 1), welche von der Bandenstruktur her auf M(CO)₄-Einheiten hinweisen.

Die Phosphor-Sauerstoff- bzw. -Schwefel-Bindungen machen sich bei **3**, **4a** und **b** bzw. **3**, **4c** und **d** in einer zum Teil erheblichen Reduzierung der P–El-Valenzfrequenzen bemerkbar. Im langwelligen Bereich lassen sich auch die Metall-Sauerstoff-Valenzschwin-

Tab. 1. C–O-, P–El- und M–El-Valenzschwingungen (in cm⁻¹) in den IR-Spektren von **3** und **4**

	$\nu(\text{C}-\text{O})^{\text{a)}}$	$\nu(\text{P}-\text{El})^{\text{b)}}$	$\nu(\text{M}-\text{El})^{\text{c)}}$		$\nu(\text{C}-\text{O})^{\text{a)}}$	$\nu(\text{P}-\text{El})^{\text{b)}}$	$\nu(\text{M}-\text{El})^{\text{c)}}$
3a	2082 m	1044 m	445 m	4a	2104 s–m	985 st	415 m–st
	2016 m–st				2004 sch		
	2000 sst				1997 sst		
	1985 sch				1980 sch		
	1944 sst				1942 st–sst		
	1935 sch				1925 sch		
3b	2088 m	1046 st	440 s	4b	2103 s–m	1020 m 930 m	422 s–m
	2022 sst				2015 sst		
	1996 st–sst				1994 st		
	1959 sch				1945 sch		
	1944 sst				1940 st–sst		
3c ⁹⁾	2075 st	523 m	345 s	4c	2109 m	520 s–m	
	2008 sst				2030 m–st		
	1994 m				2008 sst		
	1959 st				1995 m–st		
					1953 st		
3d	2079 m–st	554 m		4d	2100 s	555 m	
	2017 sst				2016 sst		
	1999 m–st				1992 sst		
	1960 st				1958 sch		
					1949 st		

^{a)} In Cyclohexan.

^{b)} In KBr.

^{c)} Nujolsuspension.

gungen zuordnen. $\nu(\text{Mn}-\text{O})$ bzw. $\nu(\text{Re}-\text{O})$ absorbieren zwischen 445 und 440 bzw. 415 und 422 cm^{-1} .

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von drei Methylverbindungen **3**, **4a** und **3c** erscheint ein durch ^{31}P -Kopplung hervorgerufenen Dublett (vgl. Tab. 2). Auffallend ist bei den O-haltigen Heterocyclen **3**, **4a** die Hochfeldverschiebung der Methylprotonen-Signale. Offensichtlich wirken sich hier schon wegen des im Vergleich zur P-S-Bindung kleineren P-O-Abstandes Metall-Anisotropieeffekte aus.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** und **4** (CDCl_3 , int. Standard TMS)

	δCH_3	J_{PCH} (Hz)		$\delta\text{C}_6\text{H}_5$
3a	1.4	7.5	3b	7.4
3c ⁹⁾	2.0	7.5	3d	7.3
4a	1.8	7.5	4b	7.5
4c	2.0 ^{a)}		4d	7.3

^{a)} Multiplett.

Bei **4c** führen die Methylprotonen zu einem Multiplett. Ob dieses auf ein Konformerenmisch oder eine „long-range“-Phosphor-Kopplung über das Metallatom hinweg zurückzuführen ist, läßt sich beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen nicht mit Sicherheit feststellen.

Kürzlich durchgeführte Kristallstrukturbestimmungen¹²⁾ ergeben für $[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_2$ (**4a**) eine verzerrt sesselförmige und für $[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}-]_2$ (**3b**) eine „vertwistete“ wannenförmige Konformation der sechsgliedrigen Ringe und bestätigen die vorgeschlagene Metall-Phosphor-Chalkogen-Verknüpfung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Außerdem sind wir den Firmen Schering AG und Hoechst AG für die kostenlose Überlassung von Triisobutylaluminium (zur Darstellung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) 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. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. – IR-Spektren: Beckman IR 12. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 A. – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer HFX-90 der Firma Bruker.

Darstellung der sechsgliedrigen Heterocyclen 3,3,3,3,6,6,6-Octacarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl- (bzw. tetraphenyl)-1,4-dioxa (bzw. dithia)-2,5-diphospha-3,6-dimangana (bzw. dirhena)cyclohexan (**3** und **4**) (vgl. Tab. 3): Durch die Lösung von ca. 2 mmol der entsprechenden P-Isomeren **1**, **2a-d** in 80 ml Petrolether (Sdp. 60–90°C) leitet man kurzzeitig einen kräftigen NH_3 -Strom.

¹²⁾ G. Munding, B. Schilling, M. Weishaupt, E. Lindner und J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem., im Erscheinen.

Tab. 3. Eigenschaften und analytische Daten der Heterocyclen 3 und 4

Verb.	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel		Analyse				$\delta^{31}\text{P}^{\text{d)}$
			Ber.	Molmasse Gef.	C	H	El	M	
3a	80 ^{a)}	53	C ₁₂ H ₁₂ Mn ₂ O ₁₀ P ₂ 487.9	488 ^{b)}	Ber. 29.51 Gef. 29.12	2.46 2.52	32.79 32.06	22.52 22.07	
3b	140 ^{a)}	64	C ₃₂ H ₂₀ Mn ₂ O ₁₀ P ₂ 735.9	749 ^{c)}	Ber. 52.18 Gef. 52.79	2.72 2.80	21.74 21.50	14.93 15.38	-102
3c	110 ^{a)}	40	C ₁₂ H ₁₂ Mn ₂ O ₈ P ₂ S ₂ 520.2	520 ^{b)}	vgl. Lit. ⁹⁾				
3d	106	69	C ₃₂ H ₂₀ Mn ₂ O ₈ P ₂ S ₂ 768.3	564 ^{c)}	Ber. 50.00 Gef. 50.56	2.60 2.71	8.33 7.99	14.31 13.98	-72
4a	110 ^{a)}	49	C ₁₂ H ₁₂ O ₁₀ P ₂ Re ₂ 750.4	750 ^{b)}	Ber. 19.19 Gef. 19.29	1.60 1.81	49.63 49.18	21.32 21.61	
4b	125 ^{a)}	73	C ₃₂ H ₂₀ O ₁₀ P ₂ Re ₂ 998.4	887 ^{c)}	Ber. 38.46 Gef. 38.37	2.00 2.29	16.02 16.19		-60, (-74?)
4c	140 ^{a)}	63	C ₁₂ H ₁₂ O ₈ P ₂ Re ₂ S ₂ 782.4	782 ^{b)}	Ber. 18.40 Gef. 18.21	1.53 1.71	8.18 7.89	47.60 47.17	
4d	75	73	C ₃₂ H ₂₀ O ₈ P ₂ Re ₂ S ₂ 1030.4	724 ^{c)}	Ber. 37.27 Gef. 37.45	1.94 2.11	6.21 6.46		-22

a) Unter Zers.

b) Massenspektroskop. (für 4 bez. auf ¹⁸⁵Re, ¹⁸⁷Re).

c) Osmometr. in Aceton.

d) ³¹P-¹H-entkoppelte PFT-NMR-Daten, in CH₂Cl₂, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure.

Nach Absetzen des Niederschlages wird die Lösung filtriert (D 3) und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Nach Zugabe von 30 ml Wasser gehen die sauerstoffhaltigen Heterocyclen 3, 4a und b zunächst kolloidal in Lösung und kristallisieren nach ca. 24 h. Die schwefelhaltigen Verbindungen 3, 4c und d werden sorgfältig mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Heterocyclen 3, 4a kristallisiert man aus Methanol um, alle anderen aus Benzol. Die Ausbeuten beziehen sich auf 1 und 2.

[58/77]