

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

## 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

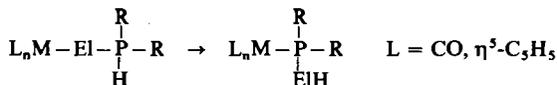
Eingegangen am 15. Februar 1977

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, XIV<sup>1)</sup> 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  $R_2HPEl$  ( $R = \text{Alkyl-}, \text{Arylrest}; El = O, S$ ) isomerisieren unter Ausbildung funktioneller  $ElH$ -Gruppen an Carbonylsystemen von Metallen der VI.<sup>2)</sup>, VII.<sup>1,3–5)</sup> und VIII.<sup>6)</sup> 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<sup>2,3)</sup> und mit reinen oder perfluorierten Carbonsäureanhydriden acylieren<sup>7)</sup>. Die Perfluoracylderivate  $L_nM-PR_2-EICOR_f$  ( $R_f = CF_3, C_2F_5$ ) spalten für  $El = S$  beim Erwärmen  $CO$  ab und

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

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

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

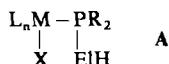
<sup>4)</sup> E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. 114, C23 (1976).

<sup>5)</sup> E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3266 (1977).

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

<sup>7)</sup> W. Rodatz, Dissertation, Univ. Tübingen 1977.

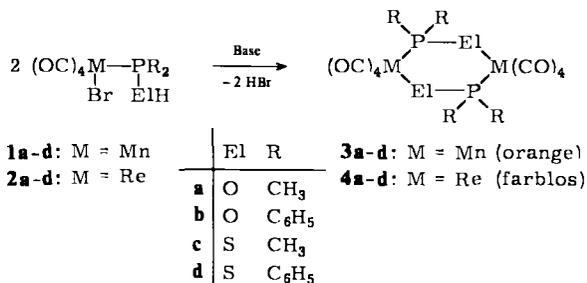
gehen in die (Perfluoralkylthio)-Verbindungen  $L_nM-PR_2-EIR_f$  über<sup>7)</sup>. Oxidiert man komplexstabilisierte thiophosphinige Säuren, so sind erstmals Disulfide des Typs  $L_nM-PR_2S-SPR_2-ML_n$  zugänglich<sup>8)</sup>. Außerdem lassen sich am Chalkogenatom verschiedene Kupplungsreaktionen mit Organo-IVb-Element-Verbindungen durchführen<sup>7)</sup>. 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 beschrieben<sup>9)</sup>.

## 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** statt<sup>10)</sup>.



Vahrenkamp et al.<sup>11)</sup> 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 Massenspektren<sup>10)</sup> (vgl. Tab. 3).

<sup>8)</sup> J. Gumz, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1976.

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

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

<sup>11)</sup> 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)<sub>4</sub>M<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>S“ 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)<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>ReP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S bildet, welcher als Ringspaltungsprodukt von **4c** mit NH<sub>3</sub> aufgefaßt werden kann. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

In den Massenspektren (Temp. der Ionenquelle 170 °C; Elektronenenergie 70 eV) von **3**, **4c**<sup>10)</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Im 5- $\mu$ -Bereich erscheinen in Abhängigkeit von der Auflösung jeweils 4–6 C–O-Absorptionsbanden (vgl. Tab. 1), welche von der Bandenstruktur her auf M(CO)<sub>4</sub>-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<sup>-1</sup>) in den IR-Spektren von **3** und **4**

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

<sup>a)</sup> In Cyclohexan.

<sup>b)</sup> In KBr.

<sup>c)</sup> Nujolsuspension.

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

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von drei Methylverbindungen **3**, **4a** und **3c** erscheint ein durch  $^{31}\text{P}$ -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** ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard TMS)

	$\delta\text{CH}_3$	$J_{\text{PCH}}$ (Hz)		$\delta\text{C}_6\text{H}_5$
<b>3a</b>	1.4	7.5	<b>3b</b>	7.4
<b>3c</b> <sup>9)</sup>	2.0	7.5	<b>3d</b>	7.3
<b>4a</b>	1.8	7.5	<b>4b</b>	7.5
<b>4c</b>	2.0 <sup>a)</sup>		<b>4d</b>	7.3

<sup>a)</sup> 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 Kristallstrukturbestimmungen<sup>12)</sup> 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  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in getrockneten und  $\text{N}_2$ -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 3,3,3,3,6,6,6,6-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  $\text{NH}_3$ -Strom.

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

a) Unter Zers.

b) Massenspektroskop. (für 4 bez. auf <sup>185</sup>Re, <sup>187</sup>Re).

c) Osmometr. in Aceton.

d) <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-entkoppelte PFT-NMR-Daten, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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]