

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, VIII¹⁾

Schwefeldioxid- und Kohlenmonoxid-Einschiebungsreaktionen in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung von Metallacycloalkanen

Ekkehard Lindner*, Günter von Au, Hans-Jürgen Eberle und Sigurd Hoehne

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

Eingegangen am 7. Mai 1981

Das Manganacyclohexan-Derivat $(OC)_4MnP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2$ (**1a**) erhält man durch nucleophile Eliminierungscycloaddition aus $(F_3CSO_2OCH_2)_2C(CH_3)_2$ und $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]$ in DME. Bei $-40^\circ C$ nehmen die analogen Verbindungen $(OC)_4MPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2$ (**1a'**, **1b'**) [$M = Mn$ (**a'**), Re (**b'**)] SO_2 auf und gehen in die cyclischen Sulfinato-S-Komplexe $(OC)_4MPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2$ (**2a'**, **2b'**) über. **1a'**, **2b'** kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ bzw. 4. Die $AlBr_3$ -unterstützte CO-Insertion in die $Re-C-\sigma$ -Bindung von **1b'** führt über das Addukt $(OC)_4RePPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2 \cdot AlBr_3$ (**3b'**) zum cyclischen Keton $(OC)_4RePPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO$ (**4b'**).

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, VIII¹⁾

Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide Insertion Reactions into the Metal-Carbon σ -Bond of Metallacycloalkanes

The manganacyclohexane derivative $(OC)_4MnP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2$ (**1a**) is obtained by nucleophilic elimination-cycloaddition from $(F_3CSO_2OCH_2)_2C(CH_3)_2$ and $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]$ in DME. At $-40^\circ C$ the analogous compounds $(OC)_4MPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2$ (**1a'**, **1b'**) [$M = Mn$ (**a'**), Re (**b'**)] take up SO_2 and change into the cyclic sulfinato-S complexes $(OC)_4MPPh_2OCH_2C(CH_3)_2SO_2$ (**2a'**, **2b'**). **1a'**, **2b'** give triclinic crystals which belong to the space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$ and 4, respectively. The $AlBr_3$ supported CO insertion into the $Re-C-\sigma$ bond of **1b'** results in the formation of the cyclic ketone $(OC)_4RePPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO$ (**4b'**) via the adduct $(OC)_4RePPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2 \cdot AlBr_3$ (**3b'**).

Durch eine zweistufige Reduktion der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrMnPR_2OH$ ($R = CH_3, C_6H_5$) und anschließende Umsetzung der dabei gebildeten Anionen $[(OC)_4MnPR_2O]^{2-}$ mit Alkandylbis(trifluormethansulfonaten)³⁾ gelangt man zu neuartigen Manganacycloalkanen⁴⁻⁶⁾. Über eine heterolytische Spaltung der $Re-Re$ -Bindung in den anionischen Zweikernkomplexen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$)²⁾ sind auch die entsprechenden Rhenacycloaliphaten zugänglich^{1,7,8)}. Eine charakteristische Reaktionsweise der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung ist deren Spaltung mit SO_2 oder CO . Die Einschiebung von Schwefeldioxid stellt ein gut untersuchtes Beispiel für einen elektrophilen Angriff an der $M-C-\sigma$ -Bindung dar^{9,10)}. Mechanistische Untersuchungen haben ergeben, daß auch bei Metallkomplexen mit niedriger formaler Oxidationszahl des Zentralatoms primär ein O-Sulfinat gebildet wird, das sich zum entsprechenden S-Sulfinat isomerisiert^{11,12)}. Nur wenige diesbezügliche Insertionen sind an Metallacycloalkanen

so erhält man in Toluol das farblose, extrem feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Addukt **3b'**, welches drucklos bei 20 °C CO aufnimmt und bei der anschließenden Hydrolyse in das ringerweiterte, farblose, thermisch labile Insertionsprodukt **4b'** übergeht [Gl. (3)]. Bei dieser Umsetzung handelt es sich um die erste CO-Einschiebung in eine Re-C- σ -Bindung mit sp³-hybridisiertem Kohlenstoff. Über eine entsprechende Reaktion mit sp²-hybridisiertem Kohlenstoff berichteten *Kaesz et al.*¹⁸⁾ bereits zu einem früheren Zeitpunkt. Die beträchtliche Ausbeuteverminderung von **4b'** im Vergleich zum entsprechenden Mangan-Derivat (OC)₄Mn¹PPh₂OCH₂CH₂CH₂CO⁵⁾ kann mit einem Lewis-Säure unterstützten Angriff von Br⁻ an der Metall-Acyl-Bindung unter Bildung bromierter Komplexe erklärt werden²¹⁾. In Lösung spaltet **4b'** bereits bei 20 °C CO ab.

Die IR-Spektren (vgl. Tab. 1) von **1a**, **2a'**, **2b'** und **4b'** sind im 5 μ -Bereich durch je vier scharfe CO-Banden gekennzeichnet, wobei diejenigen von **2a'**, **2b'** und **4b'** erwartungsgemäß nach höheren Frequenzen verschoben sind^{10,14)}. Für das Vorliegen von POC-Bindungen sprechen Absorptionen zwischen 1020 und 1040 cm⁻¹. **3b'** zeigt mit drei gut aufgelösten Maxima das typische Muster einer Re(CO)₃-Stufe. Zusätzlich tritt eine erheblich langwellig verschobene Bande auf, die $\nu_{as}(C-O-Al)$ zugeordnet wird. Für die Existenz von $\nu(\angle C=O)$ in **4b'** spricht eine intensive Absorption bei 1608 cm⁻¹. Die antisymmetrischen und symmetrischen SO₂-Valenzschwingungen in den Spektren von **2a'**, **2b'** liegen im für Sulfinato-S-Komplexe typischen Bereich^{9,10)}.

Tab. 1. $\nu(C-O)$ -, $\nu(SO_2)$ -, $\nu_{as}(POC)$ - und $\nu(\angle C=O)$ -Schwingungen (cm⁻¹) in den IR-Spektren von **1a**, **2a'**, **2b'**, **3b'** und **4b'**

1a	2a'	2b'	Zuordnung
2058 m ^{a)}	2098 m ^{c)}	2113 m ^{e)}	$\nu(C-O)$
1991 st	2043 st	2046 m	
1970 sst	2022 sst	2020 sst	
1945 st	1987 st	1979 st	
	1173 m ^{d)}	1161 m ^{d)}	$\nu_{as}(SO_2)$
	1048 m	1046 m	$\nu_s(SO_2)$
1022 m ^{b)}	1032 s	1028 st	$\nu_{as}(POC)$
3b'	4b'	Zuordnung	
2048 sst ^{f)}	2111 m ^{g)}	$\nu(C-O)$	
1986 sst	2021 sch		
1920 sst	2015 sst		
	1952 st		
1393 m ^{f)}	1608 st ^{g)}	$\nu(\angle C=O)$	

a) *n*-Hexan. – b) Film. – c) CHCl₃/CCl₄ (1:1). – d) KBr. – e) CCl₄. – f) Toluol. – g) CHCl₃.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **1a** sind die zwei Signale der metall- bzw. sauerstoffbenachbarten CH₂-Protonen infolge ³¹P-Kopplung zu je einem Dublett aufgespalten. Bei **2a'** wird die ³¹P-¹H-Kopplung der ursprünglich metallbenachbarten Methylenprotonen durch die SO₂-Einschiebung aufgehoben, während im rheniumhaltigen Heterocyclus **2b'** noch eine Kopplung über vier Bindungen (P-Re-S-C-H) zu beobachten ist.

Beschreibung der Strukturen von **1a'** und **2b'***

1a' und **2b'** bestehen aus einem $M(\text{CO})_4$ -Rest ($M = \text{Mn}, \text{Re}$), an den eine $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ -Gruppe gebunden ist (vgl. Abb. 1). Geschlossen werden der verzerrt sesselförmige Sechsring **1a'**, welcher mit $(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ (**1b'**) isomorph¹⁾ ist, und der siebengliedrige Ring **2b'** durch drei aliphatische C-Atome, von denen das mittlere zwei Methylgruppen trägt, **2b'** zusätzlich durch eine $\text{S}(\text{O}_2)$ -Gruppe.

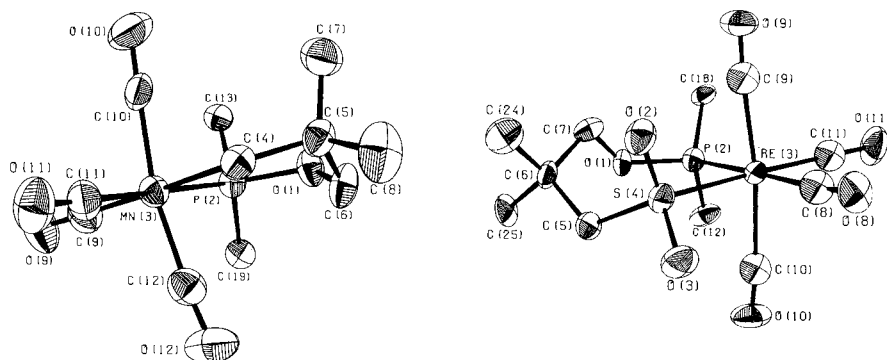


Abb. 1. ORTEP-Bilder von **1a'** (links) und **2b'** (rechts, Molekül **B**). Die Atome im Molekül **A** von **2b'** sind analog beziffert (vgl. Tab. 2). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Von der durch O(1), P(2), C(4) und C(5) gebildeten Ebene ist C(6) 70 pm entfernt, während sich Mangan mit nur 1 pm Abweichung noch fast in dieser Ebene befindet. In Übereinstimmung damit betragen die Interplanarwinkel 118.6° und 177.8° . Die Mn–C- σ -Bindung in **1a'** ist länger als in Pentacarbonyl(methyl)mangan²²⁾ und vergleichbar mit derjenigen in $(\text{OC})_4\text{MnPPH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ⁹⁾. Erwartungsgemäß ist die hierzu *trans*-ständige Mn(3)–C(9)-Bindung kürzer als die anderen Mn–CO-Abstände (vgl. Tab. 2).

In **2b'** enthält eine asymmetrische Einheit zwei Moleküle, die sich in ihren geometrischen Abmessungen nur geringfügig unterscheiden. O(1), P(2), Re(3), S(4) und C(6) liegen ungefähr in einer Ebene, von der C(5) und C(7) ca. 80 bzw. 87 pm nach verschiedenen Seiten abweichen, um eine weitere Vergrößerung ihrer Bindungswinkel zu vermeiden.

Die durch die Einschiebung von SO_2 in die Re–C- σ -Bindung von **1b'** verursachte Ringexpansion geht, wie in anderen Fällen auch⁶⁾, mit einer teilweisen Verlängerung der Bindungen im Heterocyclus einher. Während der P–Re-Abstand gegenüber vergleichbaren Komplexen^{23,24)} noch relativ kurz ist, übersteigt derjenige zwischen Rhenium und Schwefel die Summe der Kovalenzradien²⁵⁾. Die Raumbeanspruchung des $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Restes und der verringerte S=O- π -Bindungsanteil bewirken eine Verengung des O–S–O-Winkels auf 115° ²⁶⁾.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50016, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Einige Atomabstände [pm] und Winkel [Grad] in **1a'**, **2b'** (In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)Verbindung **1a'**

Abstände		Abstände	
O(1)-P(2)	160.0(5)	Mn(3)-C(10)	184.6(8)
F(2)-Mn(3)	225.2(2)	Mn(3)-C(11)	182.8(8)
Mn(3)-C(4)	218.7(7)	Mn(3)-C(12)	183.4(8)
C(4)-C(5)	153.8(10)	C(9)-O(9)	114.7(11)
C(5)-C(6)	151.2(9)	C(10)-O(10)	111.4(10)
C(6)-O(1)	143.4(11)	C(11)-O(11)	112.9(10)
F(2)-C(13)	181.5(8)	C(12)-O(12)	113.5(10)
P(2)-C(19)	183.2(6)	C(5)-C(7)	151.5(12)
Mn(3)-C(9)	179.3(9)	C(5)-C(8)	153.2(14)
Winkel		Winkel	
C(6)-O(1)-P(2)	121.5(5)	C(9)-Mn(3)-C(11)	90.5(4)
O(1)-P(2)-Mn(3)	116.3(2)	C(9)-Mn(3)-C(12)	96.1(4)
O(1)-P(2)-C(13)	100.0(3)	C(10)-Mn(3)-C(11)	91.0(3)
O(1)-P(2)-C(19)	101.0(3)	C(10)-Mn(3)-C(12)	167.7(3)
Mn(3)-P(2)-C(13)	117.0(2)	C(11)-Mn(3)-C(12)	90.8(3)
Mn(3)-P(2)-C(19)	116.6(2)	Mn(3)-C(9)-O(9)	175.7(7)
C(13)-P(2)-C(19)	103.2(3)	Mn(3)-C(10)-O(10)	178.7(8)
P(2)-Mn(3)-C(4)	93.1(2)	Mn(3)-C(11)-O(11)	178.3(7)
P(2)-Mn(3)-C(9)	93.0(3)	Mn(3)-C(12)-O(12)	175.8(8)
P(2)-Mn(3)-C(10)	89.7(2)	Mn(3)-C(4)-C(5)	122.0(5)
P(2)-Mn(3)-C(11)	176.3(3)	C(4)-C(5)-C(6)	112.1(6)
P(2)-Mn(3)-C(12)	87.7(3)	C(4)-C(5)-C(7)	113.2(6)
C(4)-Mn(3)-C(9)	173.9(3)	C(4)-C(5)-C(8)	107.4(7)
C(4)-Mn(3)-C(10)	84.5(3)	C(6)-C(5)-C(7)	109.2(7)
C(4)-Mn(3)-C(11)	83.3(3)	C(6)-C(5)-C(8)	104.8(6)
C(4)-Mn(3)-C(12)	83.7(3)	C(7)-C(5)-C(8)	109.8(8)
C(9)-Mn(3)-C(10)	96.0(4)	C(5)-C(6)-O(1)	114.0(7)

Verbindung **2b'**

Abstände		Abstände		Abstände	
O(1)-P(2)	161.3(15)	161.9(15)	Re(3)-C(10)	201.0(23)	210.2(30)
P(2)-Re(3)	240.8(5)	242.7(6)	Re(3)-C(11)	196.7(23)	194.7(29)
Re(3)-S(4)	249.7(5)	248.3(5)	C(8)-O(8)	115.0(25)	107.5(27)
S(4)-C(5)	178.8(23)	182.6(24)	C(9)-O(9)	109.6(35)	113.0(34)
C(5)-C(6)	157.7(36)	154.2(27)	C(10)-O(10)	114.3(29)	107.4(36)
C(6)-C(7)	153.4(31)	155.4(29)	C(11)-O(11)	112.1(28)	115.4(34)
C(7)-O(1)	148.9(24)	141.2(25)	S(4)-O(2)	146.8(17)	146.2(17)
F(2)-C(12)	184.9(22)	180.4(25)	S(4)-O(3)	148.3(18)	148.9(16)
P(2)-C(18)	184.1(22)	184.7(20)	C(6)-C(24)	153.3(31)	152.1(32)
Re(3)-C(8)	198.5(20)	203.7(21)	C(6)-C(25)	154.0(31)	154.1(35)
Re(3)-C(9)	205.5(30)	201.8(27)			
Winkel		Winkel		Winkel	
C(7)-O(1)-P(2)	120.4(12)	121.5(15)	C(9)-Re(3)-C(11)	91.8(11)	93.2(12)
O(1)-P(2)-Re(3)	117.1(5)	116.5(5)	C(10)-Re(3)-C(11)	93.0(10)	93.3(12)
O(1)-P(2)-C(12)	98.5(9)	100.6(10)	Re(3)-C(8)-O(8)	177.7(19)	175.9(21)
O(1)-P(2)-C(18)	103.1(9)	102.3(8)	Re(3)-C(9)-O(9)	173.3(24)	175.4(20)
Re(3)-P(2)-C(12)	116.7(7)	113.8(7)	Re(3)-C(10)-O(10)	178.0(19)	174.0(21)
Re(3)-P(2)-C(18)	116.2(6)	118.6(8)	Re(3)-C(11)-O(11)	176.6(24)	175.5(26)
C(12)-P(2)-C(18)	102.6(9)	102.6(10)	Re(3)-S(4)-C(5)	114.8(7)	115.9(6)
F(2)-Re(3)-S(4)	96.9(2)	96.9(2)	Re(3)-S(4)-O(2)	112.0(7)	111.2(7)
P(2)-Re(3)-C(8)	177.5(6)	178.7(7)	Re(3)-S(4)-O(3)	105.6(7)	107.3(7)
P(2)-Re(3)-C(9)	85.8(7)	91.3(6)	C(5)-S(4)-O(2)	106.7(11)	106.5(10)
P(2)-Re(3)-C(10)	88.7(6)	85.8(6)	C(5)-S(4)-O(3)	102.6(10)	101.2(10)
F(2)-Re(3)-C(11)	91.3(7)	90.6(9)	O(2)-S(4)-O(3)	115.0(9)	114.6(9)
S(4)-Re(3)-C(8)	84.2(6)	83.6(6)	S(4)-C(5)-C(6)	120.5(17)	118.4(17)
S(4)-Re(3)-C(9)	89.7(8)	86.5(7)	C(5)-C(6)-C(7)	110.2(19)	111.0(16)
S(4)-Re(3)-C(10)	86.3(6)	87.4(7)	C(5)-C(6)-C(24)	110.2(18)	110.3(17)
S(4)-Re(3)-C(11)	171.8(8)	172.5(9)	C(5)-C(6)-C(25)	108.2(25)	107.1(18)
C(8)-Re(3)-C(9)	92.0(10)	89.9(9)	C(7)-C(6)-C(24)	109.2(19)	109.6(19)
C(8)-Re(3)-C(10)	93.6(9)	93.0(9)	C(7)-C(6)-C(25)	110.5(17)	109.3(16)
C(8)-Re(3)-C(11)	87.6(9)	88.9(11)	C(24)-C(6)-C(25)	108.5(19)	109.5(18)
C(9)-Re(3)-C(10)	172.7(10)	172.9(10)	C(6)-C(7)-O(1)	108.2(17)	110.3(18)

In **1a'** und **2b'** sind die *trans*-ständigen CO-Moleküle zum betreffenden Heterocyclus hin abgewinkelt. Im Gegensatz zu den Koordinationstetraedern der beiden quartären C-Atome findet man bei den Polyedern der Mangan-, Rhenium- und Phosphoratome eine deutliche Verzerrung. Dies gilt insbesondere für diejenigen Winkel am Phosphor, an denen das Metall beteiligt ist. Die erhebliche Aufweitung des Tetraederwinkels am C(4)-Atom in **1a'** (122.0°) wird durch die stereochemisch anspruchsvollen Mn(CO)₄- und C(CH₃)₂-Gruppierungen bedingt. Alle übrigen Bindungslängen und -winkel besitzen die für diese Strukturen erwarteten Werte²⁷⁻²⁹.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Außerdem sind wir der BASF-Aktiengesellschaft, der Schering AG und der Degussa für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Metallacycloalkane erfolgte unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel³⁰. Alle übrigen Arbeitsschritte sind in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre durchgeführt worden. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (vor jedem Reaktionsschritt frisch destilliert) und N₂-gesättigt.

IR-Spektren: Beckman IR 12; Spektrometer IFS 113c der Fa. Bruker. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 80 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D₂O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Einkristallstrukturen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K_α-Strahlung, $\omega/2\theta$ -Registrierung).

1) *3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan (1a)*: Eine Lösung von [(OC)₄MnP(CH₃)₂O]²⁻, welche durch Reduktion von 360 mg (1.11 mmol) (OC)₄BrMnP(CH₃)₂OH in 50 ml Dimethoxyethan (DME) gemäß Lit.²⁾ dargestellt wurde, wird bei 20 °C zu einer solchen von 408 mg (1.11 mmol) (CF₃SO₂OCH₂)₂C(CH₃)₂ in 30 ml DME getropft. Nach 4 h bei 40 °C wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Die *n*-Hexan-Lösung wird filtriert (D3) und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Anschließende Destillation des orangefarbenen Öls i. Hochvak. liefert farbloses **1a**. Ausb. 190 mg (54%). – MS (70 eV): $m/e = 314$ (12%, M⁺). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 3.17$ (d, $J = 17.0$ Hz; P–O–CH₂); 1.27 (d, $J = 6.8$ Hz; P(CH₃)₂); 0.89 (d, $J = 2.5$ Hz; P–Mn–CH₂); 0.86 (s, C(CH₃)₂). – ³¹P{¹H}-NMR (THF): $\delta = 161.3$ (s).

C₁₁H₁₆MnO₅P (314.1) Ber. C 42.05 H 5.13 Mn 17.49 Gef. C 42.65 H 5.38 Mn 17.13

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Insertionsprodukte **2a'**, **2b'**

Bei –40 °C läßt man 0.3–0.5 mmol **1a'**, **1b'** 1 h in 10–20 ml flüss. SO₂ reagieren. Nach Abdampfen des Solvens erhält man **2a'**, **2b'** quantitativ und analysenrein.

2) *3,3,3,3-Tetracarboxyl-6,6-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-4-thia-2-phospha-3-manganacycloheptan-S,S-dioxid (2a')*: Einwaage 210 mg (0.48 mmol) **1a'**⁵⁾ und 20 ml SO₂. Ausb. 240 mg (100%). Zers.-P. 102 °C. – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 502$ (M⁺). – ¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 4.09$ (d, $J = 13.7$ Hz; P–O–CH₂); 2.70 (s, MnSO₂CH₂); 1.26 (s, C(CH₃)₂). – ³¹P{¹H}-NMR (THF): $\delta = 164.8$ (s).

C₂₁H₂₀MnO₇PS (502.3) Ber. C 50.21 H 4.01 Mn 10.94 S 6.38
Gef. C 50.02 H 4.11 Mn 10.62 S 6.37

3) 3,3,3,3-Tetracarbonyl-6,6-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-4-thia-2-phospha-3-rhenacycloheptan-*S,S*-dioxid (**2b'**): Einwaage 216 mg (0.38 mmol) **1b'**¹⁾ und 10 ml SO₂. Ausb. 226 mg (94%). Schmp. 132 °C. – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 634$ (M⁺, bez. auf ¹⁸⁷Re). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 3.81$ (d, $J = 13.9$ Hz; P–O–CH₂); 3.05 (d, $J = 2.0$ Hz; P–Re–S–CH₂); 0.99 (s, C(CH₃)₂). – ³¹P{¹H}-NMR (THF): $\delta = 95.8$ (s).

C₂₁H₂₀O₇PReS (633.2) Ber. C 39.79 H 3.16 Re 29.41 S 5.05
Gef. C 39.58 H 2.94 Re 29.84 S 4.87

4) Darstellung des Adduktes **3b'**: Eine Lösung von 56 mg (0.21 mmol) AlBr₃ in 3 ml Toluol wird bei 0 °C zu einer äquimolaren Menge von 120 mg **1b'**¹⁾, gelöst in 10 ml Toluol, getropft. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach 30 min Rühren entfernt man das Solvens i. Hochvak. und wäscht zweimal mit je 3 ml *n*-Hexan, wobei **3b'** analysenrein anfällt. Ausb. 127 mg (72%). Schmp. 112 °C. – MS (70 eV): $m/e = 840$ (4.7%, M⁺, bez. auf ¹⁸⁷Re und ⁸¹Br).

C₂₁H₂₀AlBr₃O₃PRe (835.9) Ber. C 30.15 H 2.39 Br 28.67 Gef. C 29.88 H 2.17 Br 29.09

5) 3,3,3,3-Tetracarbonyl-6,6-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhena-4-cycloheptanon (**4b'**): Durch eine Lösung von 268 mg (0.32 mmol) **3b'** in 10 ml CHCl₃ wird bei –10 °C 1 h CO geleitet. Die anschließende Hydrolyse mit 0.05 ml Wasser ist schon nach wenigen Minuten beendet. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ (20 min) wird filtriert (D4), das Solvens i. Hochvak. entfernt und der Rückstand dreimal mit 3 ml *n*-Hexan gewaschen. Hierbei erhält man das ringerweiterte, analysenreine Insertionsprodukt **4b'**. Ausb. 86 mg (45%). Schmp. 96 °C. – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 598$ (M⁺, bez. auf ¹⁸⁷Re).

C₂₂H₂₀O₆PRe (597.2) Ber. C 44.21 H 3.35 Re 31.18 Gef. C 43.73 H 3.57 Re 30.49

6) Decarbonylierung von **4b'**: Läßt man **4b'** bei 20 °C in CHCl₃-Lösung stehen oder behandelt man es säulenchromatographisch (l = 0.2 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. 0, Elutionsmittel: CHCl₃), tritt CO-Verlust unter Rückbildung von **1b'** ein.

Nachweis von **1b'**: MS (70 eV): $m/e = 570$ (79%, M⁺, bez. auf ¹⁸⁷Re). – IR (*n*-Hexan): 2082 m, 2001 st, 1984 sst, 1943 cm⁻¹ sst (C≡O) [Lit.¹⁾ (*n*-Hexan): 2082 m, 2001 st, 1984 sst, 1943 cm⁻¹ sst].

7) Kristallstrukturen von **1a'**, **2b'**: Die durch Umkristallisieren aus *n*-Heptan (**1a'**) und Chloroform/*n*-Heptan (**2b'**) erhaltenen Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Für die Strukturbestimmungen wurden Kristalle mit den ungefähren Abmessungen 0.3 × 0.2 × 0.1 mm (**1a'**) bzw. 0.4 × 0.2 × 0.2 mm (**2b'**) in je ein Markröhrchen abgefüllt. Die Gitterkonstanten betragen für **1a'**: $a = 825.8$ (4), $b = 967.3$ (3), $c = 1352.1$ (5) pm, $\alpha = 92.32$ (3)°, $\beta = 97.89$ (4)°, $\gamma = 107.08$ (4)°, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.429$ g/cm³, $V = 1.019 \cdot 10^9$ pm³ und für **2b'**: $a = 993.9$ (5), $b = 1536.3$ (8), $c = 1551.7$ (7) pm, $\alpha = 91.86$ (4)°, $\beta = 105.24$ (4)°, $\gamma = 90.16$ (4)°, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.842$ g/cm³, $V = 2.285 \cdot 10^9$ pm³.

Zur Auswertung der Strukturen wurden die Intensitäten von 2424 bzw. 5600 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $I \geq 3\sigma(I)$ bis zu Θ -Werten von 25° (**1a'**) bzw. 23° (**2b'**) registriert. Ihre Lösung gelang mit den direkten Methoden und nachfolgenden Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate³¹⁾, wobei zunächst die Metall- und Phosphor- sowie bei **2b'** auch die Schwefelatome gefunden wurden. Die Lage der übrigen Atome wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Strukturen von **1a'** und **2b'** wurden mit anisotropen Temperaturparametern (H isotrop) und Einheitsgewichten bis zu $R = 0.069$ (**1a'**) bzw. 0.084 (**2b'**) verfei-

Tab. 3. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und Temperaturparameter (in pm²) von 1a' und 2b'. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)].$$

In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Verbindung 1a'									
O(1)	0.6546(6)	0.7713(5)	0.3788(3)	338(25)	572(31)	306(24)	90(22)	86(19)	90(22)
P(2)	0.6737(2)	0.7852(2)	0.2631(1)	305(9)	381(10)	317(9)	27(7)	46(7)	113(7)
Mn(3)	0.4406(1)	0.7966(1)	0.1597(1)	356(6)	363(6)	321(5)	46(4)	23(4)	129(4)
C(4)	0.2810(9)	0.7637(8)	0.2783(5)	320(37)	376(39)	390(38)	-1(30)	89(30)	69(32)
C(5)	0.3457(9)	0.7279(8)	0.3834(5)	348(37)	496(43)	361(37)	-6(31)	100(30)	45(32)
C(6)	0.5284(10)	0.8188(11)	0.4215(6)	394(43)	712(62)	336(42)	-79(39)	81(33)	163(40)
C(7)	0.3317(13)	0.5688(10)	0.3891(7)	591(59)	521(53)	573(56)	120(44)	14(47)	57(45)
C(8)	0.2390(12)	0.7725(15)	0.4558(8)	334(49)	1114(93)	595(62)	15(59)	216(43)	154(52)
C(9)	0.5521(10)	0.8261(9)	0.0540(6)	438(44)	597(51)	490(47)	125(39)	1(37)	158(38)
C(10)	0.3660(10)	0.5966(8)	0.1395(5)	518(45)	479(47)	287(36)	-49(32)	5(31)	153(37)
C(11)	0.2453(10)	0.8080(8)	0.0829(5)	568(48)	494(45)	328(37)	40(32)	68(35)	249(37)
C(12)	0.4970(10)	0.9885(9)	0.2054(6)	496(46)	491(49)	552(47)	111(38)	93(37)	221(39)
O(9)	0.6137(8)	0.8439(8)	-0.0174(4)	768(44)	1150(56)	496(36)	333(36)	226(33)	322(40)
O(10)	0.3186(8)	0.4759(6)	0.1282(5)	850(46)	435(35)	743(42)	-133(30)	-85(34)	124(32)
O(11)	0.1254(7)	0.8128(7)	0.0337(4)	542(35)	890(45)	526(33)	10(30)	-102(28)	332(32)
O(12)	0.5295(8)	1.1045(6)	0.2391(5)	761(44)	409(35)	1008(51)	-2(33)	38(36)	180(31)
C(13)	0.7519(8)	0.6322(7)	0.2392(5)	278(34)	341(36)	395(37)	60(29)	18(28)	78(28)
C(14)	0.7803(10)	0.5426(9)	0.3119(7)	534(49)	468(47)	584(52)	155(40)	109(40)	205(38)
C(15)	0.8372(12)	0.4258(10)	0.2901(8)	720(62)	537(54)	790(68)	383(51)	102(51)	259(46)
C(16)	0.8685(12)	0.3982(10)	0.1963(8)	590(56)	438(50)	863(73)	-31(48)	-13(50)	239(43)
C(17)	0.8435(12)	0.4859(10)	0.1250(7)	663(57)	563(54)	480(52)	-139(43)	-66(43)	275(45)
C(18)	0.7838(10)	0.6013(9)	0.1440(6)	501(47)	589(51)	490(47)	61(40)	-50(37)	296(40)
C(19)	0.8667(8)	0.9415(7)	0.2724(5)	318(36)	411(39)	412(38)	72(30)	76(30)	161(30)
C(20)	0.9390(10)	1.0224(9)	0.3623(6)	492(46)	579(50)	356(41)	7(36)	90(35)	204(39)
C(21)	1.0841(11)	1.1392(9)	0.3699(7)	506(48)	390(44)	593(53)	-69(39)	-47(41)	-23(37)
C(22)	1.1617(11)	1.1753(9)	0.2882(8)	374(44)	390(46)	595(70)	110(45)	24(45)	30(36)
C(23)	1.0903(10)	1.0977(9)	0.1978(7)	421(46)	497(49)	679(58)	118(43)	179(43)	75(38)
C(24)	0.9431(10)	0.9830(9)	0.1895(6)	450(45)	445(45)	482(46)	-35(38)	108(37)	72(35)
Verbindung 2b', Molekül A									
O(1)	0.2884(15)	0.6853(8)	0.2754(9)	444(89)	209(71)	402(84)	-17(62)	122(70)	109(63)
P(2)	0.3676(6)	0.6025(3)	0.2465(4)	316(30)	287(28)	295(28)	37(23)	124(24)	43(23)
Re(3)	0.3022(1)	0.5570(1)	0.0910(1)	287(5)	267(5)	294(5)	36(3)	143(4)	19(3)
S(4)	0.1220(6)	0.6699(4)	0.0397(4)	380(31)	379(30)	337(29)	70(24)	136(25)	53(24)
C(5)	0.1426(24)	0.7662(15)	0.1100(15)	316(136)	512(145)	397(130)	58(111)	120(109)	86(111)
C(6)	0.0876(23)	0.7689(15)	0.1964(15)	371(130)	422(134)	445(136)	90(108)	83(108)	132(105)
C(7)	0.1341(20)	0.6877(14)	0.2509(15)	238(109)	425(136)	454(134)	139(111)	245(100)	190(98)
C(8)	0.2454(22)	0.5144(13)	-0.0357(15)	413(128)	239(109)	384(130)	-55(94)	277(104)	24(93)
C(9)	0.1567(29)	0.4795(18)	0.1235(18)	351(69)					
C(10)	0.4386(24)	0.6444(14)	0.0694(15)	533(142)	139(112)	487(132)	-19(97)	116(111)	216(107)
C(11)	0.4397(27)	0.4634(15)	0.1132(17)	615(156)	351(132)	647(168)	177(120)	449(133)	106(123)
O(8)	0.2172(17)	0.4898(11)	-0.1091(10)	568(107)	544(102)	342(98)	-40(80)	213(80)	-44(81)
O(9)	0.0749(17)	0.4450(11)	0.1447(12)	406(98)	534(101)	689(116)	138(87)	241(88)	-96(81)
O(10)	0.5180(18)	0.6945(11)	0.0597(12)	544(108)	438(101)	734(124)	26(89)	279(95)	-107(89)
O(11)	0.5202(17)	0.4113(11)	0.1223(11)	523(100)	295(100)	651(97)	39(78)	322(79)	98(85)
C(12)	0.5482(23)	0.6418(14)	0.2928(13)	453(134)	402(133)	248(109)	97(96)	191(99)	-26(104)
C(13)	0.5720(21)	0.7239(13)	0.3312(15)	303(11)	309(118)	430(129)	-5(99)	166(100)	-20(92)
C(14)	0.7118(24)	0.7524(15)	0.3687(17)	405(140)	434(138)	621(161)	-30(119)	261(122)	-63(110)
C(15)	0.8226(24)	0.6962(16)	0.3620(15)	419(138)	539(154)	373(128)	39(112)	209(110)	-113(115)
C(16)	0.7925(24)	0.6145(15)	0.3192(18)	384(139)	310(127)	752(177)	134(121)	225(125)	85(104)
C(17)	0.6569(23)	0.5857(15)	0.2828(17)	342(133)	372(131)	706(171)	120(120)	214(122)	85(105)
C(18)	0.3494(19)	0.5199(14)	0.3262(14)	166(103)	430(129)	335(118)	87(97)	93(89)	-61(89)
C(19)	0.3267(26)	0.5468(18)	0.4072(15)	545(156)	779(185)	260(124)	167(122)	164(113)	181(135)
C(20)	0.3216(26)	0.4821(21)	0.4701(17)	408(148)	946(228)	434(151)	213(149)	150(120)	183(143)
C(21)	0.3352(26)	0.3961(17)	0.4479(19)	490(156)	501(159)	677(183)	306(137)	193(135)	97(123)
C(22)	0.3572(26)	0.3706(16)	0.3701(18)	485(156)	495(153)	586(172)	181(132)	155(133)	-18(120)
C(23)	0.3678(23)	0.4304(14)	0.3065(16)	336(128)	306(121)	588(151)	170(109)	78(112)	4(97)
C(24)	-0.0712(23)	0.7729(17)	0.1706(16)	398(131)	582(172)	437(142)	79(128)	227(113)	226(121)
C(25)	0.1458(24)	0.8519(15)	0.2520(17)	347(137)	521(144)	605(161)	87(122)	202(121)	191(111)
O(2)	-0.0186(16)	0.6362(11)	0.0314(10)	369(92)	576(105)	428(94)	-78(79)	81(75)	52(78)
O(3)	0.1462(17)	0.7026(11)	-0.0439(10)	513(101)	546(104)	359(87)	167(77)	202(77)	227(82)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung 2b', Molekül B

Atom	x/a	y/b	z/c	u ₁₁	u ₂₂	u ₃₃	u ₂₃	u ₁₃	u ₁₂
O(1)	0.2987(15)	0.7746(9)	0.7512(10)	379(86)	209(75)	507(93)	75(68)	167(73)	-35(63)
P(2)	0.3760(6)	0.8648(3)	0.7405(4)	329(30)	274(29)	358(30)	62(24)	102(25)	2(23)
Re(3)	0.3012(1)	0.9322(1)	0.5967(1)	307(5)	234(4)	352(5)	70(4)	134(4)	50(3)
S(4)	0.1080(6)	0.8288(3)	0.5289(4)	395(32)	290(28)	380(30)	83(23)	115(25)	40(23)
C(5)	0.0407(22)	0.7671(13)	0.6073(14)	341(123)	308(116)	344(123)	69(98)	100(100)	14(94)
C(6)	0.1201(22)	0.6860(12)	0.6480(14)	375(122)	180(102)	379(120)	70(89)	104(98)	-9(88)
C(7)	0.2775(22)	0.7067(14)	0.6854(14)	424(130)	327(120)	355(123)	84(99)	116(103)	123(99)
C(8)	0.2368(23)	0.9912(15)	0.4775(15)	354(129)	508(143)	305(125)	246(114)	-74(100)	-22(107)
C(9)	0.4223(30)	0.8526(15)	0.5446(15)	926(191)	347(134)	287(123)	89(104)	247(127)	63(133)
C(10)	0.1608(34)	1.0013(15)	0.6522(16)	1089(233)	322(132)	293(128)	114(104)	141(144)	207(142)
C(11)	0.4461(31)	1.0209(20)	0.6349(20)	417(77)					
O(8)	0.2105(17)	1.0227(12)	0.4144(11)	470(105)	652(117)	463(106)	329(94)	59(84)	65(87)
O(9)	0.4973(20)	0.8111(12)	0.5185(13)	695(126)	589(116)	751(131)	129(99)	479(112)	234(99)
O(10)	0.0908(19)	1.0316(12)	0.6858(12)	589(117)	679(125)	605(118)	5(98)	322(100)	269(97)
O(11)	0.5299(19)	1.0751(11)	0.6520(14)	453(111)	406(96)	1059(156)	85(98)	23(105)	-136(84)
C(12)	0.3426(23)	0.9297(15)	0.8317(16)	315(123)	368(134)	482(141)	-84(110)	-61(107)	131(102)
C(13)	0.3969(25)	1.0118(15)	0.8532(15)	497(146)	401(137)	361(131)	-58(106)	39(110)	41(111)
C(14)	0.3687(30)	1.0636(19)	0.9203(19)	684(192)	638(187)	596(178)	24(148)	276(153)	177(151)
C(15)	0.2838(30)	1.0287(19)	0.9706(18)	706(189)	636(189)	527(162)	35(139)	210(145)	295(153)
C(16)	0.2270(36)	0.9476(18)	0.9510(19)	1137(264)	532(177)	613(187)	-38(145)	583(189)	-24(170)
C(17)	0.2549(29)	0.8951(16)	0.8822(17)	758(188)	483(151)	532(156)	155(125)	375(144)	128(134)
C(18)	0.5609(21)	0.8370(13)	0.7831(15)	285(114)	257(110)	454(130)	-93(98)	60(99)	33(89)
C(19)	0.6614(25)	0.8722(16)	0.7469(17)	466(149)	470(148)	548(152)	122(121)	196(123)	45(117)
C(20)	0.8047(26)	0.8505(19)	0.7847(18)	397(151)	843(198)	530(164)	149(148)	133(128)	107(137)
C(21)	0.8403(26)	0.7947(19)	0.8541(18)	361(144)	800(195)	590(171)	99(148)	142(127)	100(133)
C(22)	0.7366(25)	0.7588(16)	0.8920(19)	351(140)	500(152)	714(182)	132(133)	65(129)	91(116)
C(23)	0.5951(24)	0.7808(13)	0.8524(14)	535(143)	197(105)	387(125)	33(94)	92(108)	196(98)
C(24)	0.0994(24)	0.6120(17)	0.5783(17)	575(180)	543(162)	552(160)	36(130)	113(137)	49(134)
C(25)	0.0600(24)	0.6594(15)	0.7253(15)	447(146)	389(132)	459(137)	196(112)	171(115)	-69(110)
O(2)	0.1485(17)	0.7648(9)	0.4690(10)	593(105)	336(86)	394(89)	-74(70)	144(79)	-50(75)
O(3)	-0.0149(17)	0.8815(11)	0.4860(11)	479(101)	467(100)	574(103)	177(81)	127(82)	169(80)

neret. Die Strukturformfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome³²⁾ und den in Tab. 3 angegebenen Atomparametern berechnet. Listen mit den beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturformfaktoren können bei den Autoren angefordert werden.

¹⁾ VII. Mittell.: E. Lindner und G. von Au, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1104 (1980).

²⁾ E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1296 (1978).

³⁾ E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Chem. Ber. **114**, 810 (1981).

⁴⁾ E. Lindner und H.-J. Eberle, Angew. Chem. **92**, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 73 (1980).

⁵⁾ E. Lindner und H.-J. Eberle, J. Organomet. Chem. **191**, 143 (1980).

⁶⁾ E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber. **114**, 413 (1981).

⁷⁾ E. Lindner und G. von Au, Angew. Chem. **92**, 843 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 824 (1980).

⁸⁾ E. Lindner und G. von Au, J. Organomet. Chem. **202**, 163 (1980).

⁹⁾ G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. **83**, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 315 (1971).

¹⁰⁾ A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. **12**, 31 (1974).

¹¹⁾ S. E. Jacobson, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **12**, 717 (1974).

¹²⁾ R. G. Severson und A. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc. **101**, 877 (1979).

¹³⁾ P. Diversi, G. Ingrosso und A. Lucherini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 735.

¹⁴⁾ F. Calderazzo, Angew. Chem. **89**, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 299 (1977).

¹⁵⁾ H. Berke und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7224 (1978).

¹⁶⁾ R. L. Pruett, Adv. Organomet. Chem. **17**, 1 (1979).

¹⁷⁾ R. B. King, A. D. King jr., M. Z. Iqbal und C. C. Frazier, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1687 (1978).

- 18) R. J. McKinney und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3066 (1975); B. T. Huie, C. B. Knobler, G. Firestein, R. J. McKinney und H. D. Kaesz, ebenda **99**, 7852 (1977).
- 19) F. A. Hartmann und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **7**, 1504 (1968).
- 20) S. B. Butts, E. M. Holt, S. H. Strauss, N. W. Alcock, R. E. Stimson und D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5864 (1979).
- 21) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22) H. M. Seip und R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3431 (1970).
- 23) J. L. Atwood, J. K. Newell, W. E. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, I. P. Mavani und D. Vitali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1189.
- 24) H. Preut und H.-J. Haupt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 1196 (1980).
- 25) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- 26) B. Post, R. S. Schwartz und I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **5**, 372 (1952).
- 27) S. Hoehne, E. Lindner und B. Schilling, *J. Organomet. Chem.* **139**, 315 (1977).
- 28) S. Hoehne, H. Lesiecki, H.-D. Ebert, E. Lindner und J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 707 (1977).
- 29) W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6227.
- 30) H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.* **16**, 260 (1968).
- 31) Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976; Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- 32) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).

[186/81]