

*Journal of Organometallic Chemistry*, 114 (1976) C23—C26  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

### Preliminary communication

## DAS VERHALTEN VON MONO- UND DIORGANYLPHOSPHAN-SULFIDEN GEGENÜBER METALLCARBONYLSYSTEMEN

### X\*. ISOMERISIERUNG VON DIORGANYLPHOSPHANCHALKOGENIDEN AN METALLCARBONYLSYSTEMEN DER VII. NEBENGRUPPE

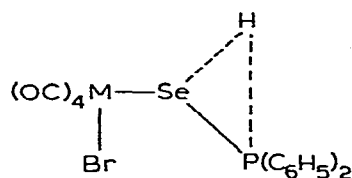
E. LINDNER\* und B. SCHILLING

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle, D 74 Tübingen 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Mai 1976)

### Summary

The isomerization of secondary phosphane chalcogenides of the type  $R_2HPE$  ( $E = O, S, Se$ ;  $R = CH_3, C_6H_5$ ) on the manganese and rhenium carbonyl complexes  $XM(CO)_5$  ( $M = Mn, Re$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) was investigated. In the case of  $E = O$  and  $S$  linkage isomers via oxygen and sulphur are obtained, i.e. via phosphorus bridged complexes; for  $E = Se$  the new isomer I is discussed.



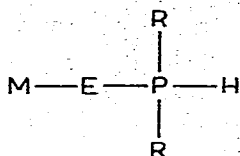
(I)

Bei der Einwirkung der sekundären Phosphansulfide  $R_2HPS$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) auf verschiedene Halogencarbonylsysteme der VII. Nebengruppe des Typs  $XM(CO)_5$  ( $X = Cl, Br, J$ ;  $M = Mn$  [2],  $Re$  [3]) und die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe [4] erfolgt eine Isomerisierung der Liganden in die entsprechenden thiophosphinigen Säuren. Zunächst wird immer eine Metall-Schwefel-Bindung geknüpft; unter Protonenwanderung erfolgt dann eine Umorientierung des Phosphansulfid-Liganden unter Ausbildung einer Metall-Phosphor-Bindung.

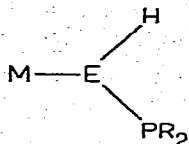
Im Anschluss an diese Untersuchungen lag es nahe, nunmehr auch sekundäre Phosphanoxide und -selenide in ihrem Verhalten gegenüber Metallen

\*Für IX. Mitteilung siehe Ref. 1

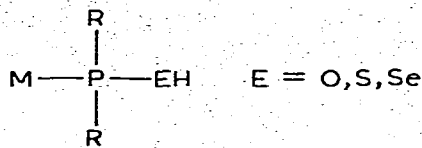
der VII. Nebengruppe zu prüfen. Bei der Isomerisierung sind grundsätzlich 3 verschiedene Verknüpfungsarten A, B und C in Betracht zu ziehen.



(A)



(B)



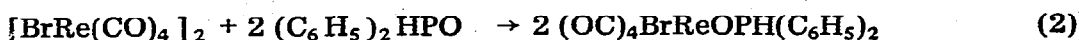
(C)

Von besonderem Interesse wäre der Nachweis des Isomeren B mit einer funktionellen E—H-Gruppe. Gleichzeitig hätte man damit einen weiteren Beweis bezüglich des Übergangszustandes im Rahmen des Mechanismus der Isomerisierung [4]. Lässt man die sekundären Phosphanoxide  $\text{R}_2\text{HPO}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit  $\text{BrM}(\text{CO})_5$  in n-Heptan gemäss Gl. 1. ( $\text{M} = \text{Mn}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ : 80 bzw. 60°C;  $\text{M} = \text{Re}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ : 120 bzw. 85°C) reagieren, so

$$\text{BrM}(\text{CO})_5 + \text{R}_2\text{HPO} \rightarrow (\text{OC})_4\text{BrM}(\text{PR}_2)\text{OH} + \text{CO} \quad (1)$$

erhält man die in guten Ausbeuten anfallenden orangefarbenen bzw. farblosen P-verknüpften Tetracarbonyl(dimethyl- bzw. -diphenylhydroxyphosphan)brom-mangan- bzw. -rhenium-Komplexe vom Typ C. Der Nachweis der O—H-Gruppe erfolgt IR- und NMR-spektroskopisch. Die durch Metallkoordinierung stabilen phosphinigen Säuren sind den bereits bekannten Verbindungen  $(\text{OC})_5\text{Mo}(\text{PR}_2)\text{OH}$  [5] an die Seite zu stellen.

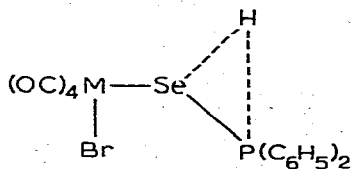
Verwendet man an Stelle von  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  das CO-ärmere dimere  $[\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$ , so gelingt es für  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  bei 20°C in THF sogar das O-Isomere (Typ A) zu isolieren (Gl. 2). Die Re—O-Verknüpfung wurde eindeutig



IR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Verbindung zersetzt sich jedoch leicht und kann nicht analysenrein erhalten werden.

In gleicher Weise lassen sich mit den Pentacarbonyl(halogen)rhenium-Komplexen  $\text{XRe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$  auch die sekundären Phosphansulfide  $\text{R}_2\text{HPS}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ) isomerisieren [5]. In allen Fällen bilden sich hierbei zunächst die S-Isomeren  $(\text{OC})_4\text{XReSPHR}_2$ , welche sich thermisch in die stabileren P-verknüpften Komplexe  $(\text{OC})_4\text{XRePR}_2\text{SH}$  überführen lassen. Für die Umwandlung von  $(\text{OC})_4\text{JReSPH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in  $(\text{OC})_4\text{JReP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SH}$  beträgt  $\Delta H$  aufgrund von differentialthermoanalytischen Messungen 5 kcal/Mol.

Bei der Einwirkung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPSe}$  auf  $\text{BrM}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) stellt man bemerkenswerterweise fest, dass hier als einzige isolierbare Verbindung vermutlich das gesuchte Isomere (B) entsteht.



(B)

TABELLE 1

$\nu(\text{C—O})$ - UND  $\nu(\text{O—H})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (IN  $\text{cm}^{-1}$ ) DER VERBINDUNGEN  
 $(\text{OC})_4\text{BrReOPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  UND  $(\text{OC})_4\text{BrMPR}_2\text{OH}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ )

| Verbindung  | $\nu(\text{C—O})$ |       | $\nu(\text{O—H})$ |
|---|-------------------|-------|-------------------|
| $(\text{OC})_4\text{BrReOPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>a</sup>        | 2110 s-m          | (A')  |                   |
|   | 2010 sst          | (A'') |                   |
|   | 1988 m-st         | (A')  |                   |
|   | 1940 st           | (A')  |                   |
| $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ <sup>b</sup> | 2098 m            | (A')  | 3170 s-m          |
|   | 2036 st           | (A')  |                   |
|   | 2026 st-sst       | (A'') |                   |
|   | 1960 st           | (A')  |                   |
| $(\text{OC})_4\text{BrReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ <sup>b</sup> | 2114 m            | (A')  | 3190 s-m          |
|   | 2024 st           | (A')  |                   |
|   | 2020 st-sst       | (A'') |                   |
|   | 1953 st           | (A')  |                   |
| $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ <sup>b</sup>          | 2095 m-st         | (A')  | 3250 s-m          |
|   | 2032 st-sst       | (A')  |                   |
|   | 2015 sst          | (A'') |                   |
|   | 1962 st-sst       | (A')  |                   |
| $(\text{OC})_4\text{BrReP}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ <sup>b</sup>          | 2104 s-m          | (A')  | 3250 s-m          |
|   | 2023 m-st         | (A')  |                   |
|   | 2007 st-sst       | (A'') |                   |
|   | 1948 st           | (A')  |                   |

<sup>a</sup> Phase:  $\text{CCl}_4$ . <sup>b</sup> Phase: n-Hexan.

In beiden Verbindungen liegt ein miteinander koppelndes Drei-Spin-System vor ( $^{77}\text{Se}—^1\text{H}—^{31}\text{P}$ ). Die genaue Lage des Protons konnte indessen weder durch  $^{77}\text{Se}—\{^1\text{H}\}$ - noch durch  $^{31}\text{P}—\{^1\text{H}\}$ -gekoppelte NMR-Messungen lokalisiert werden. Tieftemperatur-NMR-Messungen, welche Aufschluss über die Lage des Protons bringen sollen, sind im Gange. Die chemischen Eigenschaften der Isomeren B unterscheiden sich wesentlich von denjenigen der bisherigen Komplexe vom Typ (A) und (C). Lässt man beispielsweise auf die Verbindungen  $(\text{OC})_4\text{BrMSe}(\text{H})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  starke Basen einwirken, so beobachtet man spontane Selenabspaltung. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zur HX-Abspaltung bei den O-, S- und P-isomeren Komplexen  $(\text{OC})_4\text{XMEPHR}_2$  und  $(\text{OC})_4\text{XMPR}_2\text{EH}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$ ;  $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{E} = \text{O}$ ,

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER VERBINDUNGEN  
 $(\text{OC})_4\text{BrMSe}(\text{H})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ; Standard:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw.  $\text{CH}_3\text{SeCH}_3$ )

| Verbindung  | Chemische Verschiebungen <sup>a</sup><br>$\delta$ (ppm) ( $^1\text{H}$ -gekoppelt) |                  | Kopplungskonstanten<br>$J$ (Hz) |                 |
|---|--|------------------|---------------------------------|-----------------|
|   | $^{31}\text{P}$  | $^{77}\text{Se}$ | $J(\text{P=Se})$                | $J(\text{P—H})$ |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPSe}$ [8] <sup>b</sup>                              | + 6  | —359             | 764                             | 459             |
| $(\text{OC})_4\text{BrMnSe}(\text{H})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>c</sup> | +38  |                  | 478                             |                 |
| $(\text{OC})_4\text{BrReSe}(\text{H})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>b</sup> | +52  | —370             | 457                             |                 |

<sup>a</sup> Vorzeichen: + Tieffeldverschiebung; — Hochfeldverschiebung. <sup>b</sup> Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$ . <sup>c</sup> Lösungsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

S). Hier entstehen die von uns erstmals dargestellten neuartigen Heterocyclen  $[(OC)_4MEPR_2]_2$  [6,7] mit vermutlich vertwisteter Cyclohexanstruktur.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

### Literatur

- 1 E. Lindner und W.-P. Meier, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 E. Lindner und H. Dreher, J. Organometal. Chem., 104 (1976) 331.
- 3 B. Schilling, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1974.
- 4 E. Lindner und W.-P. Meier, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.
- 5 C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 3572.
- 6 E. Lindner und H. Dreher, J. Organometal. Chem., 105 (1976) 85.
- 7 E. Lindner, Vortrag 2nd. Europ. Symp. Coordin. Chem., Cambridge, England, 1976.
- 8 W. McFarlane und D.S. Rycroft, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 2162.