

Preliminary communication

DAS VERHALTEN VON MONO- UND DIORGANYLPHOSPHANSULFIDEN GEGENÜBER  
 METALLCARBONYLSYSTEMEN

XI\* SECHSGLIEDRIGE METALLCARBONYL-HETEROCYCLEN MIT PHOSPHOR-  
 CHALKOGEN-BINDUNG

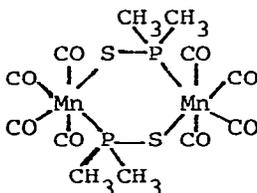
E. LINDNER und B. SCHILLING

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,

Auf der Morgenstelle, D 74 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Juli 1976)

Durch Einwirkung von Basen auf die isomeren Komplexe  
 $(OC)_4BrMnSPH(CH_3)_2$  oder  $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$  entsteht der in  
 unserem Arbeitskreis erstmals synthetisierte neuartige sechs-  
 gliedrige Heterocyclus (I) [2].



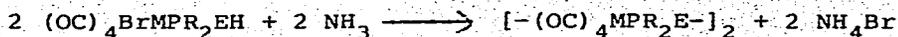
(I)

Inzwischen wurde (I) auch auf einem anderen Wege von H. VAHRENKAMP  
 et. al. [3] dargestellt.

Wegen der interessanten Strukturmöglichkeiten, die sich hier bieten,  
 haben wir inzwischen weitere Heterocyclen dieses Typs isoliert.  
 Als bester Zugang zu diesen Verbindungen hat sich die HBr-Abspal-

\* Für X. Mitteilung siehe Ref. 1

tung aus den Komplexen  $(OC)_4BrMPR_2EH$  ( $M = Mn, Re; R = CH_3, C_6H_5$ ;  $E = O, S$ ) erwiesen.



Die Zusammensetzung und Ringgröße der Verbindungen geht aus den Massenspektren und osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen hervor.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE PEAKS IN DEN MASSENSPEKTREN VON  $[-(OC)_4MP(CH_3)_2E-]_2$   
( $M = Re, E = O, S$ )

Fragment	m/e		Fragment	m/e	
	O	S		O	S
$[M]^+$	750	782	$[1/2 M]^+$	-	392
$[M-CO]^+$	722	754	$[1/2 M-CO]^+$	-	364
$[M-2CO]^+$	694	726	$[1/2 M-2CO]^+$	-	336
$[M-3CO]^+$	666	698	$[1/2 M-3CO]^+$	-	308
$[M-4CO]^+$	638	670	$[1/2 M-4CO]^+$	-	280
$[M-5CO]^+$	610	642			
$[M-6CO]^+$	582	614			
$[M-7CO]^+$	554	586			
$[M-8CO]^+$	526	558			

Im Gegensatz zum sauerstoffhaltigen Heterocyclus  $[-(CO)_4ReP(CH_3)_2O-]_2$  tritt im Massenspektrum der entsprechenden schwefelverbrückten Verbindungen ebenso wie bei dem schon beschriebenen Mangan-Derivat eine zweite, wesentlich intensivere Fragmentierungsreihe auf. Der Sechsring wird in die beiden gleichen Hälften gespalten,

worauf sukzessive Eliminierung der vier verbleibenden CO-Moleküle erfolgt. Da bei den beschriebenen Heterocyclen Konformationsisomere nicht auszuschließen sind, Tieftemperatur-NMR-Messungen jedoch durch die Schwerlöslichkeit insbesondere der Methylverbindungen in organischen Solventien begrenzt sind, werden momentan von den Verbindungen  $[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{E-}]_2$  (E = O, S) Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Für  $[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{S-}]_2$  ergibt die Auswertung der Bürgeraufnahmen die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Gitterkonstanten betragen:  $a = 10,22 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,96 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,48 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 105,95^\circ$ . Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1222 \text{ \AA}^3$ . Unter der Annahme von 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle erhält man eine röntgenographische Dichte von  $2,127 \text{ g/cm}^3$ .

In den IR-Spektren (Tabelle 2) der Heterocyclen treten im  $5\mu$ -Bereich (Phase: Lsg./Cyclohexan) in der Regel 4 mehr oder weniger intensive C-O-Absorptionen auf. In manchen Lösungsmitteln beobachtet man auch mehr als 4 CO-Banden. Dies weist entweder auf Symmetrierniedrigung oder das Auftreten von Konformeren hin.

TABELLE 2

$\nu(\text{C-O})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (IN  $\text{cm}^{-1}$ ) DER HETEROCYCLEN  $[-(\text{OC})_4\text{MPR}_2\text{E-}]_2$   
(M = Mn, Re; R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; E = O, S) (PHASE: LSG./CYCLOHEXAN)

$[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{O-}]_2$	2082 s	2016 m	2000 st	1944 st
$[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O-}]_2$	2088 m	2022 st-sst	1996 m-st	1944 st-sst
$[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O-}]_2$	2104 s	2004 m	1997 m-st	1942 m
$[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O-}]_2$	2103 s	2015 m-st	1994 m	1940 m
$[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S-}]_2$	2079 m	2017 st-sst	1999 m	1960 st-sst
$[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{S-}]_2$	2109 s	2008 m	1995 s	1953 m
$[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S-}]_2$	2100 s	2016 st-sst	1992 st	1949 st

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 m Mol  $(OC)_4BrMPR_2EH$  ( $M = Mn, Re; R = CH_3, C_6H_5; E = O, S$ ) werden in 50 ml Petroläther gelöst. Nach Einleiten eines kräftigen  $NH_3$ -Stromes wird noch eine halbe Stunde gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert (D4) und im Hochvakuum getrocknet. Nach mehrmaligem Waschen mit  $N_2$ -gesättigtem  $H_2O$  trocknet man die Verbindung und kristallisiert sie aus Benzol/Petrolether um. Ausbeute etwa 40%.

Analysen:

$[-(OC)_4MnP(CH_3)_2O-]_2$	ber.:	Mn 22,52%	C 29,51%	H 2,46%	
	gef.:	Mn 21,94%	C 29,23%	H 2,28%	
$[-(OC)_4MnP(C_6H_5)_2O-]_2$	ber.:	Mn 14,93%	C 52,18%	H 2,72%	
	gef.:	Mn 15,38%	C 52,79%	H 2,80%	
$[-(OC)_4MnP(C_6H_5)_2S-]_2$	ber.:	Mn 14,31%	C 50,00%	H 2,60%	S 8,33%
	gef.:	Mn 13,98%	C 50,56%	H 2,71%	S 7,99%
$[-(OC)_4ReOP(CH_3)_2O-]_2$	ber.:		C 19,19%	H 1,60%	
	gef.:		C 19,42%	H 1,81%	
$[-(OC)_4ReOP(C_6H_5)_2O-]_2$	ber.:		C 38,46%	H 2,00%	
	gef.:		C 38,37%	H 2,29%	
$[-(OC)_4ReP(CH_3)_2S-]_2$	ber.:	Re 47,60%	C 18,40%	H 1,53%	S 8,18%
	gef.:	Re 47,17%	C 18,21%	H 1,71%	S 7,89%
$[-(OC)_4ReP(C_6H_5)_2S-]_2$	ber.:		C 37,27%	H 1,94%	S 6,21%
	gef.:		C 37,45%	H 2,11%	S 6,46%

## 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 B. Schilling, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.
2. E. Lindner und H. Dreher, J. Organometal. Chem., 105 (1976) 85.
3. V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., im Erscheinen.
4. E. Lindner, Vortrag 2nd. Europ. Symp. Coordin. Chem., Cambridge, England 1976.