

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

XII *. METALLORGANISCHE KOMPLEXE VON MANGAN UND RHENIUM MIT NUCLEOPHILEN ZENTREN AM METALL UND SCHWEFEL

EKKEHARD LINDNER *, GÜNTER VON AU und HANS-JÜRGEN EBERLE

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. Juni 1980)

Summary

The binuclear anions $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{S}]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$: $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Re}$: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) are obtained by reduction of the thiophosphinous acid complexes $(\text{OC})_4\text{BrMnPR}_2\text{SH}$ with sodium amalgam in dimethoxyethane. Only for $\text{M} = \text{Mn}$ the metal-metal bond can be cleaved with excess sodium to give $\text{Na}_2[(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$. With dimethyl sulfate and 1,3-dibromopropane both nucleophilic centers in $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ react to give $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$, and the six-membered, sulfur-containing metallacycle $(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, respectively. The heterolytic cleavage of the $\text{Re}-\text{Re}$ bond in $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{S}]_2$ with $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ leads to the methylated complexes $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{SCH}_3$. The newly prepared compounds are characterized by their IR, NMR, and mass spectra.

Zusammenfassung

Durch Reduktion der Thiophosphinigsäure-Komplexe $(\text{OC})_4\text{BrMnPR}_2\text{SH}$ ($\text{M} = \text{Mn}$: $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Re}$: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) mit Natriumamalgam in Dimethoxyethan erhält man die zweikernigen Anionen $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{S}]_2$. Die Metall-Metall-Bindung lässt sich nur für $\text{M} = \text{Mn}$ mit überschüssigem Natrium zu $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ spalten. Mit Dimethylsulfat und 1,3-Dibrompropan reagieren die beiden nucleophilen Zentren in $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ zu $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$ bzw. zu dem sechsgliedrigen, schwefelhaltigen Metallacyclus $(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$. Die heterolytische Spaltung der $\text{Re}-\text{Re}$

* Für XI. Mitteilung siehe Lit. [12].

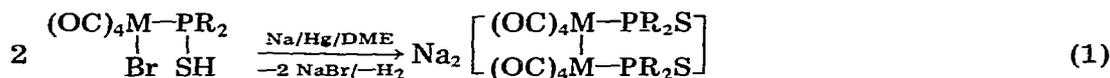
Bindung in $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{S}]_2$ mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ führt zu den methylierten Komplexen $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{SCH}_3$. Die Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen erfolgt durch ihre IR-, NMR- und Massenspektren.

Einleitung

Sekundäre Phosphanchalkogenide des Typs $\text{R}_2\text{HP}=\text{A}$ ($\text{A} = \text{O}, \text{S}$) lassen sich mit Hilfe verschiedener Metallcarbonyl-Derivate in die entsprechenden komplexstabilisierten chalkogenophosphinigen Säuren isomerisieren [1–5]. Verwendet man Systeme, welche am Metallatom eine zusätzliche funktionelle Gruppe, z.B. ein Halogenatom X besitzen, so entstehen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff bei der Einwirkung von Basen anorganische Heterocyclen mit Metall–Phosphor–Chalkogen–Metall-Bindungen [6–9], welche sich für Cycloadditionen mit aktivierten Alkinen eignen [10]. Wie schon früher am Beispiel der Phosphinigsäure-Komplexe $(\text{OC})_4\text{BrMPR}_2\text{OH}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) gezeigt werden konnte, werden diese durch starke Reduktionsmittel in anionische Spezies mit zwei nucleophilen Zentren überführt [11]. Ihre Umsetzung mit α, ω -disubstituierten Alkandiybis(trifluormethansulfonaten) [12] eröffnete einen neuen, allgemein anwendbaren Zugang für Metallacycloalkane verschiedener Ringgröße [13–18]. Solche Heterocyclen spielen häufig als reaktive Zwischenprodukte bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen eine Rolle [19–21]. In Fortführung unserer Arbeiten lag es nahe, nunmehr auch Thiophosphinigsäure-Komplexe des Typs $(\text{OC})_4\text{BrMPR}_2\text{SH}$ zu reduzieren, um auf diese Weise schwefelhaltige Metallacycloaliphaten zu erhalten.

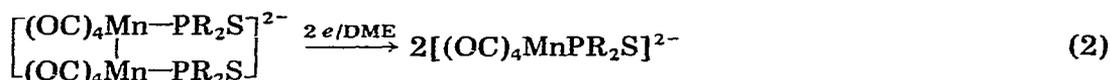
Resultate und Diskussion

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Thiophosphinigsäure-Komplexe $(\text{OC})_4\text{BrMPR}_2\text{SH}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) in Dimethoxyethan (DME) bilden sich die thermisch relativ stabilen, feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen, zweikernigen Anionen $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MPR}_2\text{S}]_2$ mit Metall–Metall-Bindung (Gl. 1). Die orange-farbenen ($\text{M} = \text{Re}$) bzw. braunroten



($\text{M} = \text{Mn}$) Salze lösen sich gut in polaren organischen Solventien und zeigen hierin nur geringe Leitfähigkeit.

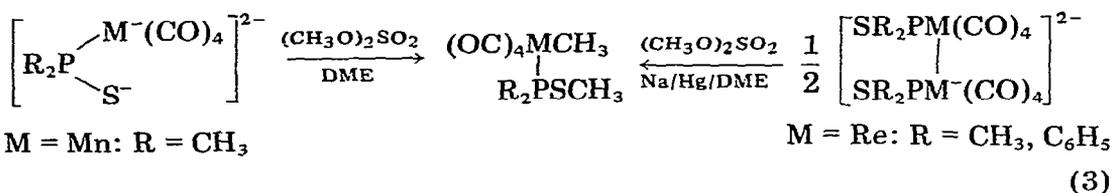
Nur im Falle des Mangans [11,22,23] führt eine weitere Reduktion mit pulverisiertem Natrium (oder Natriumamalgam) unter Spaltung der Mn–Mn-Bindung zu den einkernigen, extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen, ockerfarbenen Anionen $[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{S}]^{2-}$ mit zwei stark nucleophilen Zentren (Gl. 2). Für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ beobachtet man bei der Reduktion allerdings



eine nicht vermeidbare, teilweise Entschwefelung der Komplexe, so dass die

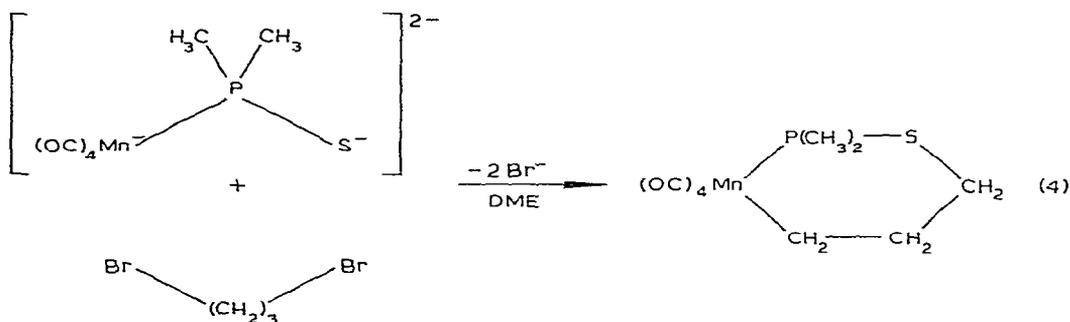
ein- und zweikernigen Anionen $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]$ und $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]_2$ nicht in analysenreiner Form isoliert werden können.

Durch Umsetzung mit Dimethylsulfat lässt sich die Anwesenheit von zwei nucleophilen Zentren in $[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]^{2-}$ beweisen, die zu der zweifach methylierten Verbindung $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$ führt. Die Einwirkung von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ auf die Zweikern-Anionen $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{S}]_2$ verläuft über eine heterolytische Spaltung der Re—Re-Bindung [17] und nachfolgender Reduktion des stöchiometrisch zur Hälfte anfallenden $[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{S}]_n$ [7] zu $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{S}]_2$, das wiederum im gleichem Sinne in die Reaktion eingreift (Gl. 3).



Die hellgelben, für $\text{R} = \text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) bei Raumtemperatur flüssigen, und für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Re}$) kristallinen, im Hochvakuum destillier- bzw. sublimierbaren Methyl-derivate lösen sich in allen gängigen organischen Solventien. Ihre Massenspektren weisen ein einheitliches Fragmentierungsschema auf [11].

Mit der erstmaligen Darstellung der ein- und zweikernigen Anionen $[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]^{2-}$ und $[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{S}]_2^{2-}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) wird eine Möglichkeit zur Synthese schwefelhaltiger Metallacycloalkane eröffnet. So erhält man aus 1,3-Dibrompropan und $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ in DME den hellgelben, sechsgliedrigen Manganacycloaliphaten $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, der bezüglich seiner Eigenschaften mit dem entsprechenden sauerstoffhaltigen Ring in jeder Hinsicht verglichen werden kann [14].

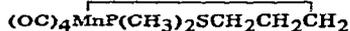


Der zur Darstellung der sauerstoffhaltigen Metallacycloalkane verwendete Trifluormethansulfonatrest [12] erwies sich hier als ungeeignete Abgangsgruppe. Als Ersatz diente 1,3-Dibrompropan unter Inkaufnahme der Nachteile geringer Reaktionsgeschwindigkeit und einer teilweisen Lösung der primär gebildeten $\text{M}-\text{C}-\sigma$ -Bindung durch Br^- [24], die zu einer erheblichen Ausbeuteverringerung führen.

Im 5μ -Bereich zeigen die IR-Spektren (in DME) der zwei- und einkernigen Anionen drei bzw. vier intensive Banden terminaler C—O-Valenzschwingungen, welche in Abhängigkeit vom jeweiligen Reduktionsgrad erwartungsgemäss zu-

TABELLE 1

$\nu(\text{C—O})$ -SCHWINGUNGEN IN DEN IR-SPEKTREN DER ZWEI- UND EIN-KERNIGEN ANIONEN $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{S}]_2$ UND $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$, DER ZWEIFACH METHYLIERTEN VERBINDUNGEN $\text{CH}_3\text{M}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{SCH}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}; \text{R} = \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Re}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) SOWIE VON



Verbindung	$\nu(\text{C—O})$
$\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2$	2047m, 1949sst, 1933st ^a
$\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2$	2071m, 1967sst, 1941st ^a
$\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]_2$	2072m, 1975sst, 1942st ^a
$\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$	1939st, 1844st, 1808sst, 1762st-sst ^a
$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	2064m, 1995st, 1974sst, 1946st ^b
$\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	2078m, 1992st, 1975sst, 1940st ^b
$\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3$	2080m, 1995st, 1978sst, 1941st ^b
$(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	2060m, 1992st, 1974sst, 1946st ^b

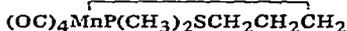
^a DME. ^b n-Hexan.

nehmend nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Lage und Intensität der Absorptionen im Spektrum von $[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]^{2-}$ sprechen für C_{3v} -Pseudosymmetrie [$2A_1 + E$ (aufgespalten)], wie sie auch für andere monosubstituierte Tetracarbonylmanganat-Anionen gefunden wurde [11,25]. Insbesondere die Lage von $\nu(\text{C—O})$ deutet auf eine Delokalisierung der beiden negativen Ladungen vor allem in den Mn—C—O-Bindungen hin.

Zwischen 2100 und 1940 cm^{-1} weisen die IR-Spektren der Methylverbindungen $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$ und $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{SCH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) insgesamt vier C—O-Banden auf (C_s -Pseudosymmetrie), entsprechend einer *cis*-Position der CO-Moleküle (vgl. Tab. 1). Für das Vorliegen einer P—S—C-Bindung spricht eine Bande bei ca. 505 cm^{-1} [26].

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR-SPEKTREN}$ (Int. Standard TMS) DER ZWEIFACH METHYLIERTEN VERBINDUNGEN $\text{CH}_3\text{M}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{SCH}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}; \text{R} = \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Re}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) SOWIE VON



Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$ ^a	2.21(d) PSCH ₃	³ J(HP) 8.8
	1.69(d) P(CH ₃) ₂	² J(HP) 6.8
	-0.40(d) PMnCH ₃	³ J(HP) 9.8
$\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$ ^a	1.81(d) PSCH ₃	³ J(HP) 6.7
	1.61(d) P(CH ₃) ₂	² J(HP) 8.8
	-0.48(d) PReCH ₃	³ J(HP) 8.7
$\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3$ ^b	1.56(d) PSCH ₃	³ J(HP) 7.9
	-0.12(d) PReCH ₃	³ J(HP) 8.2
$(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ^b	2.28(d, t) CH ₂ CH ₂ SP	³ J(HP) 14.8, ³ J(HH) 5.0
	1.81(t, t) CH ₂ CH ₂ CH ₂	³ J(HH) 6.4, ³ J(HH) 6.4
	1.25(d) P(CH ₃) ₂	² J(HP) 7.1
	0.92(t) CH ₂ CH ₂ Mn	³ J _γ (HH) 6.0

^a CDCl₃. ^b C₆D₆.

In den ^1H -NMR-Spektren beobachtet man je drei ($R = \text{CH}_3$) bzw. zwei ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) Signale für die Methylprotonen, welche infolge ^{31}P -Kopplung zu je einem Dublett aufgespalten sind (vgl. Tab. 2). Im Sechsring $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2$ sind für die beiden aussenstehenden Methylenprotonen Sextetts und für das mittelständige ein Nonett zu erwarten. Tatsächlich findet man je ein Sextett, Quintett und Triplett. Das Quintett resultiert aus den gleichen Kopplungskonstanten $^3J(\text{HH})$. Die Triplettstruktur der PMnCH_2 -Gruppe lässt auf sehr kleine $^3J(\text{HP})$ -Wechselwirkungskonstanten schliessen, wodurch das Sextett nicht vollständig aufgelöst wird.

Experimenteller Teil

Die Reduktionen zu den hochempfindlichen anionischen Komplexen $\text{Na}_2\text{-}[(\text{OC})_4\text{MPR}_2\text{S}]_2$ bzw. $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ und ihre Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{-SO}_2$ bzw. $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ erfolgte unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in sorgfältig gereinigtem Argon. Als hochwirksamer Absorber zur Reinigung des Schutzgases diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel [27]. Alle anderen Arbeitsschritte wurden in einer gereinigten N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (vor jedem Reaktionsschritt frisch destilliert) und N_2 -gesättigt.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der zweikernigen Anionen $\text{Na}_2\text{-}[(\text{OC})_4\text{MPR}_2\text{S}]_2$ ($M = \text{Mn}$: $R = \text{CH}_3$; $M = \text{Re}$: $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

Zu einem zweifachen Überschuss von 0.5 proz. Natriumamalgam gibt man eine Lösung von ca. 1 mmol $(\text{OC})_4\text{BrMPR}_2\text{SH}$ in 50 ml Dimethoxyethan (DME). Nach Beendigung der Gasentwicklung und NaBr -Abscheidung wird noch 30 min bei 20°C gerührt. Der Reaktionsablauf wird IR-spektroskopisch kontrolliert. Nach dem Filtrieren (D4) und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man die entsprechenden Natriumsalze. Zur Entfernung von Kristallsolvens erwärmt man 1–2 h auf 60°C im Hochvakuum.

(1) *Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylthiophosphinito)manganat(0)-(Mn–Mn)]*. Einwaage 352.0 mg (1.03 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ und 18.5 g 0.5 proz. Natriumamalgam. Zers.-P. 154°C . Ausbeute 270 mg (92.8%). Leitfähigkeit (THF, 20°C): V 1015 l mol $^{-1}$; μ 3.02 cm 2 mol $^{-1}$ Ω^{-1} . ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): δ 44.2 ppm (s). (Gef.: C, 25.00; H, 2.79; Mn, 19.12; Na, 8.18; S, 11.08; Molmasse osmometr., 572. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2$ ber.: C, 25.46; H, 2.14; Mn, 19.41; Na, 8.12; S, 11.32%; Molmasse, 566.2).

(2) *Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylthiophosphinito)rhenat(0)-(Re–Re)]*. Einwaage 510.0 mg (1.08 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrReP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ und 20.0 g 0.5 proz. Natriumamalgam. Zers.-P. 154°C . Ausbeute 370 mg (83%). Leitfähigkeit (THF, 20°C): V 1862 l mol $^{-1}$; μ 4.18 cm 2 mol $^{-1}$ Ω^{-1} . ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): δ –27.0 ppm (s). (Gef.: C, 17.59; H, 2.16; Na, 5.69; Re, 44.34; S, 7.91; Molmasse osmometr., 855. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Na}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Re}_2\text{S}_2$ ber.: C, 17.38; H, 1.45; Na, 5.55; Re, 44.96; S, 7.73%; Molmasse, 828.4).

(3) *Dinatrium-bis[tetracarbonyl(diphenylthiophosphinito)rhenat(0)-(Re–Re)]*. Einwaage 582.0 mg (0.98 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$ und 18.0 g 0.5 proz. Natriumamalgam. Zers.-P. 161°C . Ausbeute 453 mg (86%). Leitfähigkeit (THF, 20°C): V 1751 l mol $^{-1}$; μ 6.93 cm 2 mol $^{-1}$ Ω^{-1} . ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR

(THF): δ -11.5 ppm (s). IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{PSC})$ (KBr): 580m. (Gef.: C, 35.62; H, 2.09; Na, 4.11; Re, 34.28; S, 6.19; Molmasse osmometr., 1054. $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{O}_8\text{-P}_2\text{Re}_2\text{S}_2$ ber.: C, 35.68; H, 1.86; Na, 4.27; Re, 34.60; S, 5.95%, Molmasse, 1076.4).

Darstellung des einkernigen Anions Dinatrium-tetracarbonyl(dimethylthio-phosphinito)manganat(-I). Eine Lösung von 346.0 mg (1.0 mmol) $(\text{OC})_4\text{Br-MnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ in 50 ml DME wird mit einem fünffachen Überschuss (345.0 mg, 15.0 mmol) feinverteiltem Natrium versetzt und 4 h gerührt. Anschliessend wird filtriert (D4) und das Solvens im Vakuum entfernt. Trocknung bei 60°C im Hochvakuum ergibt ockerfarbenes $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$. Zers.-P. 158°C . Ausbeute 287 mg (93.8%). $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF): δ 69.4 ppm (s). IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{PSC})$ (DME): 540m. (Gef.: C, 24.00; H, 2.54; Mn, 17.35; Na, 15.20; S, 10.01; $\text{C}_6\text{H}_6\text{MnNa}_2\text{O}_4\text{PS}$ ber.: C, 23.54; H, 1.98; Mn, 17.94; Na, 15.03; S, 10.48%; Molmasse, 306.1).

Darstellung von Tetracarbonyl(methyl)(dimethylmethylmercaptophosphan)mangan. Eine Lösung von 1.0 mmol $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ (aus 350.0 mg $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$) in 50 ml DME wird bei 20°C zu einer solchen von 500.0 mg (4.0 mmol) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ in 10 ml DME getropft. Nach 2 h wird filtriert (D4) und das Solvens im Vakuum entfernt. Destillation des Rückstandes im Hochvakuum bei 30°C ergibt hellgelbes, flüssiges $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$. Ausbeute 160 mg (55%). $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF): δ 65.3 ppm (s). IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{PSC})$ (Film): 503 m. (Gef.: C, 33.16; H, 3.93; Mn, 18.76; S, 11.79; Molmasse massenspektrometr., 290. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{MnO}_4\text{PS}$ ber.: C, 33.11; H, 4.17; Mn, 18.93; S, 11.04%; Molmasse, 290.2).

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Verbindungen $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{-SCH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

Zu einem fünffachen Überschuss von ca. 1 proz. Natriumamalgam und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ in 10 ml DME tropft man bei -10°C ($\text{R} = \text{CH}_3$), bzw. 20°C ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) eine Lösung von ca. 1 mmol $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{S}]_2$ in 50 ml DME. Anschliessend erwärmt man 6 h auf 50°C ($\text{R} = \text{CH}_3$) bzw. 85°C ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Die Lösung wird von überschüssigem Natriumamalgam und unlöslichen Bestandteilen abgetrennt (D4), das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit 10 ml n-Hexan extrahiert. Aus der n-Hexan-Phase werden die Methylkomplexe $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{SCH}_3$ säulenchromatographisch behandelt (L 0.15 m, ϕ 25 mm, Kieselgel, Akt. III, Elutionsmittel: n-Hexane). Abschliessende Reinigung erfolgt durch Destillation ($\text{R} = \text{CH}_3$) bzw. durch Umkristallisation aus n-Hexan ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

(1) *Tetracarbonyl(methyl)(dimethylmethylmercaptophosphan)rhenium.* Einwaage 845.0 mg (1.0 mmol) $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2$ und 1260.0 mg (10.0 mmol) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$. Ausbeute 70 mg (8%). IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{PSC})$ (Film): 498 m. (Gef.: C, 22.56; H, 2.57; S, 7.03; Molmasse massenspektrometr., 422 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{PReS}$ ber.: C, 22.79; H, 2.85; S, 7.59%; Molmasse, 421.2).

(2) *Tetracarbonyl(methyl)(methylmercaptodiphenylphosphan)rhenium.* Einwaage 1120.0 mg (1.04 mmol) $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]_2$ und 1310.0 mg (10.4 mmol) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$. Schmp. 67°C (aus n-Hexan). Ausbeute 192 mg (17%). IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{PSC})$ (KBr): 512 m. (Gef.: C, 40.24; H, 3.18; Re, 34.41; S, 5.49; Molmasse massenspektrometr., 546 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{PReS}$ ber.: C,

39.62; H, 2.93; Re, 34.15; S, 5.87%; Molmasse, 545.2).

Darstellung von 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-2-phospha-1-thia-3-manganacyclohexan. Eine Lösung von 1.0 mmol $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ (aus 448.0 mg $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$) in 50 ml DME wird bei 20°C zu einer solchen von 200.0 mg (1.0 mmol) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ in 30 ml DME getropft. Nach 4 h wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der Rückstand dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert und die Lösung filtriert (D3). Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum orangefarbene Rückstand wird einer Destillation bei 30°C im Hochvakuum unterworfen. $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ scheidet sich als hellgelbes Öl ab. Ausbeute 70 mg (23.2%). $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF): δ 62.4 ppm (s). IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{PSC})$ (Film): 502m. (Gef.: C, 35.42; H, 3.91; Mn, 17.84; S, 11.30; Molmasse massenspektrometer., 302. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{MnO}_4\text{PS}$ ber.: C, 35.77; H, 4.00; Mn, 18.19; S, 10.60%; Molmasse, 302.2).

IR-, NMR- und Massenspektren, Molmassen und Mikroelementaranalysen

IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. $^1\text{H}\text{-NMR}$ -(int. Standard TMS)- und $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -(ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/ D_2O ; Messfrequenz 32.39 MHz)-Spektren: WP 80 der Fa. Bruker. Massenspektren: Varian MAT 711 A. Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104.

Dank

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 DEGUSSA und der Schering AG für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 3572.
- 2 E. Lindner und H. Dreher, J. Organometal. Chem., 104 (1976) 331.
- 3 E. Lindner und W.-P. Meier, J. Organometal. Chem., 114 (1976) 67.
- 4 W.-P. Meier, J. Strähle und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem., 424 (1976) 154.
- 5 E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber., 110 (1977) 3266; *ibid.*, 110 (1977) 3725.
- 6 E. Lindner und H. Dreher, J. Organometal. Chem., 105 (1976) 85.
- 7 E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber., 110 (1977) 3889.
- 8 S. Hoehne, E. Lindner und B. Schilling, J. Organometal. Chem., 139 (1977) 315.
- 9 G. Munding, B. Schilling, M. Weishaupt, E. Lindner und J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem., 437 (1977) 169.
- 10 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Angew. Chem., 91 (1979) 568; Angew. Chem. Int. Ed., 18 (1979) 534.
- 11 E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1296.
- 12 E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 13 E. Lindner und H.-J. Eberle, Angew. Chem., 92 (1980) 70; Angew. Chem. Int. Ed., 19 (1980) 73.
- 14 E. Lindner und H.-J. Eberle, J. Organometal. Chem., 191 (1980) 143.
- 15 E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber., im Erscheinen; E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem. Int. Ed., im Erscheinen.
- 16 E. Lindner und G. von Au, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem. Int. Ed., im Erscheinen.
- 17 E. Lindner und G. von Au, Z. Naturforsch. B, im Erscheinen.
- 18 E. Lindner und G. von Au, J. Organometal. Chem., 202 (1980) 163.

- 19 N. Calderon, J.P. Lawrence und E.A. Ofstead, *Adv. Organometal. Chem.*, **17** (1979) 449.
- 20 J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5099.
- 21 R.H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7418.
- 22 P.W. Jolly, M.I. Bruce and F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5830.
- 23 P. Lemoine und M. Gross, *J. Organometal. Chem.*, **133** (1977) 193.
- 24 C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3554.
- 25 J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2031.
- 26 E. Lindner und W.-P. Meier, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 3323.
- 27 H.L. Kraus, *Nachr. Chem. Techn.*, **16** (1968) 260.