

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

XIX *. EINSCHIEBUNGSREAKTIONEN VON KOHLENOXID UND SCHWEFELDIOXID IN DIE M—C- σ -BINDUNG VON P-HALTIGEN MANGANA- UND RHENACYCLOALKANEN

EKKEHARD LINDNER * und GUIDO FUNK

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

(Eingegangen den 16. Februar 1981)

Summary

The M—C σ bonds of the four- to six-membered metallacycloalkanes $(OC)_4\overline{M}PPh_2(CH_2)_n$ ($M = Mn, Re; n = 2-4$) can be cleaved with liquid SO_2 at $-40^\circ C$ under formation of the cyclic *S*-sulfinates $(OC)_4\overline{M}PPh_2(CH_2)_n\overline{S}O_2$. $(OC)_4\overline{Mn}PPh_2CH_2CH_2CH_2\overline{S}O_2$ crystallizes as monoclinic crystals in the centrosymmetric space group $P2_1/c$ with $Z = 4$. In contrast to the corresponding rhenacycloalkanes CO can also be inserted into the Mn—C σ bonds of the strained four-membered ring $(OC)_4\overline{Mn}PPh_2CH_2CH_2$ and $(OC)_4\overline{Mn}PPh_2CH_2CH_2CH_2$, in the course of which the cycloalkanone derivatives $(OC)_4\overline{Mn}PPh_2(CH_2)_n\overline{C}O$ ($n = 2, 3$) are obtained. For $n = 3$ the reaction is reversible.

Zusammenfassung

Die M—C- σ -Bindungen der vier- bis sechsgliedrigen Metallacycloalkane $(OC)_4\overline{M}PPh_2(CH_2)_n$ ($M = Mn, Re; n = 2-4$) lassen sich mit flüssigem SO_2 bei $-40^\circ C$ unter Bildung der cyclischen *S*-Sulfinate $(OC)_4\overline{M}PPh_2(CH_2)_n\overline{S}O_2$ spalten. $(OC)_4\overline{Mn}PPh_2CH_2CH_2CH_2\overline{S}O_2$ kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Im Gegensatz zu den entsprechenden Rhenacycloalkanen lässt sich in die Mn—C- σ -Bindungen des gespannten Vierrings $(OC)_4\overline{Mn}PPh_2CH_2CH_2$ und von $(OC)_4\overline{Mn}PPh_2CH_2CH_2CH_2$ auch CO einschieben, wobei die Cycloalkanon-Derivate $(OC)_4\overline{Mn}PPh_2(CH_2)_n\overline{C}O$ ($n = 2, 3$) erhalten werden. Für $n = 3$ ist die Reaktion reversibel.

* Für XVIII. Mitteilung siehe Lit. 26.

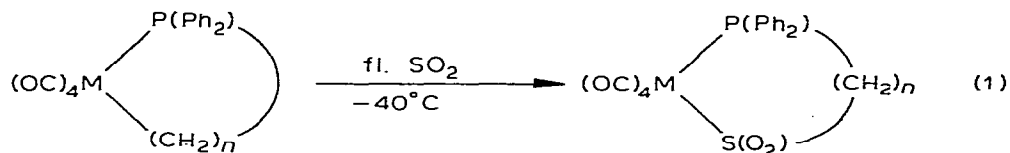
Einleitung

Wie in zahlreichen Beispielen gezeigt werden konnte, eignet sich die Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindung von σ -Alkylkomplexen in charakteristischer Weise für die Einschlebung kleiner, reaktiver Moleküle. Mechanistisch am eingehendsten untersucht wurden CO- und SO₂-Insertionen [1–4]. Der elektrophile Angriff von SO₂ an der M–C- σ -Bindung führt auch bei Komplexen mit niedriger formaler Oxidationszahl des Zentralatoms zunächst zu O-Sulfinaten, die zu entsprechenden S-verknüpften Derivaten isomerisieren [5,6]. Nach einem völlig anderen Mechanismus verläuft die Insertion von Kohlenmonoxid [2,7]. Das besondere Interesse an dieser Reaktion ist darauf zurückzuführen, dass sich hier Kohlenwasserstoffe und andere Substrate zu technisch wichtigen Aldehyden [8], Säuren [9] und Estern [10] funktionalisieren lassen. Auch beim Fischer-Tropsch-Verfahren und seinen Varianten [11], welche auf die katalytische Hydrierung von CO hinauslaufen, spielt die CO-Insertion eine entscheidende Rolle.

Die Spaltung der M–C- σ -Bindung mit CO oder SO₂ ist bei Metallacycloalkanen bisher nur vereinzelt beschrieben [12–15]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Metallacycloaliphaten mit einer Donorfunktion [16–26] führten wir in Abhängigkeit von der Ringgrösse systematische CO- und SO₂-Einschiebungsreaktionen durch.

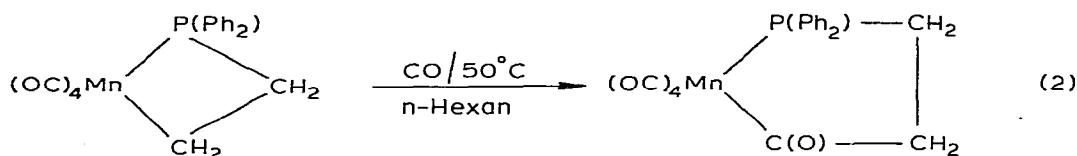
Resultate und Diskussion

Vor kurzem berichteten wir über die erstmalige Synthese von P-haltigen Mangan- und Rhenacycloalkanen ausgehend von BrMn(CO)₅ bzw. [BrRe(CO)₄]₂ durch Substitution bzw. Addition und reduktive Cycloeliminierung mit Chloralkyl(diphenyl)phosphanen [24]. Weitere Versuche haben nun gezeigt, dass sich die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung in diesen Heterocyclen als reaktiv erweist. So wird, wie bei σ -Alkylkomplexen [27], schon bei –40°C unter Bildung ringerweiterter Sulfinato-Komplexe SO₂ eingeschoben.

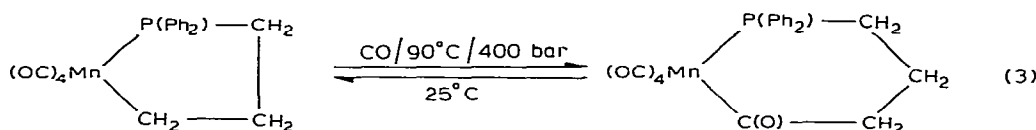


(M = Mn, Re; n = 2–4)

Mit Ausnahme von thermisch labilem (OC)₄MnPPh₂CH₂CH₂ verläuft die Reaktion gemäss Gl. 1 bei den vier- bis sechsgliedrigen Metallacyclen nahezu quantitativ. Der viergliedrige Manganacycloaliphate (OC)₄MnPPh₂CH₂CH₂ zersetzt sich vermutlich infolge erhöhter Ringspannung bereits bei Raumtemperatur in Lösung zu CO-ärmeren Nebenprodukten und dem Cyclopentanon-Derivat (OC)₄MnPPh₂CH₂CH₂CO. Letzteres erhält man gezielt beim Einleiten von Kohlenmonoxid in eine n-Hexan-Lösung von (OC)₄MnPPh₂CH₂CH₂ (Gl. 2).



Unter verschärften Bedingungen spaltet CO auch die Mn—C-Bindung in $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (Gl. 3).



Gl. 3 verläuft reversibel; bereits in Lösung bei Raumtemperatur, schneller beim Erwärmen auf 50°C , tritt Decarbonylierung zum fünfgliedrigen Edukt ein. Beim Manganacyclopentanon $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ gelingt eine CO-Abspaltung selbst nicht bei mehrstündigem Erhitzen dieser Verbindung in Toluol. Entsprechende CO-Insertionen wurden beim Manganacyclohexan $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ nicht durchgeführt, da dieses bei thermischer Belastung zur Ringkontraktion neigt [26].

Die Rhenacycloalkane $(\text{OC})_4\text{RePPh}_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 2-4$) widersetzen sich erwartungsgemäss selbst bei 100°C und 800 bar einer Spaltung der Re—C-Bindung. Diese gelingt nur, wie kürzlich gezeigt wurde, mit Unterstützung einer Lewis-Säure [20].

Die farblosen, cyclischen Acylderivate und SO_2 -Komplexe lösen sich ausschliesslich in polaren organischen Solventien wie chlorierten Kohlenwasserstoffen. Mit steigender Ringgrösse nehmen Schmelz- und Zersetzungspunkte ab.

Im Massenspektrum zeigen die Manganacycloalkanone $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}$ ($n = 2, 3$) einen wenig intensiven Molekülpeak. Nach Eliminierung einer CO-Gruppe beobachtet man das bekannte Fragmentierungsschema der Edukte $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 2, 3$) [24]. Der monomere Aufbau der cyclischen Sulfinatokomplexe $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $n = 2-4$) wird durch Felddesorptions-Massenspektren bewiesen.

Durch je vier scharfe Absorptionen sind die IR-Spektren der Insertionsprodukte im Bereich terminaler CO-Valenzschwingungen charakterisiert, welche gegenüber denjenigen der Metallacycloalkane $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $n = 2-4$) nach höheren Wellenzahlen verschoben sind. Mit zunehmender Ringgrösse erscheinen sowohl die energieärmsten $\text{C}=\text{O}$ -Banden als auch $\nu(\text{>C}=\text{O})$ der cyclischen Acylverbindungen und die im typischen Sulfinato-S-Bereich liegenden Absorptionen der antisymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen [4] bei niedrigeren Frequenzen (vgl. Tab. 1).

Die Einschlebung von CO bzw. SO_2 bewirkt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum infolge geringerer Elektronendichte eine Tieffeldverschiebung der Signale der ursprünglich metallbenachbarten Methylenprotonen. Wie bei Pt-Komplexen mit PPh_2 -haltigen Chelatliganden [28] treten in den $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Resonanzen von Insertionsprodukten mit gerader Anzahl von Ringatomen gegenüber den ungeradzahligigen bei höherem Feld auf.

TABELLE 1

EINIGE CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGEN IN DEN IR-SPEKTREN (cm^{-1}) DER HETERO-CYCLISCHEN INSERTIONSPRODUKTE $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}$ ($n = 2, 3$) UND $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SO}$ ($M = \text{Mn, Re; } n = 2-4$)

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$		$\nu(\text{C}=\text{O})^b$		$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)^c$	$\nu_{\text{s}}(\text{SC})$
$(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$	2066m-st	2003m	1974sst	1965(Sch) ^a	1643m	
$(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$	2070m	2006m-st	1972sst	1958st ^a	1610m	
$(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$	2098m	2033st	2018sst	1993st ^b	1193m	1050:
$(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$	2095m	2040st	2003sst	1991st ^d	1183m	1040:
$(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$	2095m	2036st	2004sst	1990st ^d	1165m	1038:
$(\text{OC})_4\text{RePPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$	2114m	2031(Sch)	2019sst	1991st ^b	1185m	1054:
$(\text{OC})_4\text{RePPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$	2110m	2041sst	2004sst	1986st ^a	1180m	1043:
$(\text{OC})_4\text{RePPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$	2112m	2044st	2004sst	1981st ^a	1172m	1040:

^a CCl_4 . ^b CHCl_3 . ^c KBr . ^d $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 1/1.

Mit Interplanarwinkeln von 118.3° und 151.8° besitzt $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ eine verzerrte Sesselform (vgl. Fig. 1). Die SO_2 -Gruppe erschwert durch ihre π -Akzeptoreigenschaften das Rückbindungsvermögen anderer koordinierter Liganden, was sich in einer Vergrößerung des $\text{Mn}(2)$ — $\text{P}(3)$ - und $\text{Mn}(2)$ — $\text{C}(10)$ -Abstandes im Vergleich zur Ausgangsverbindung $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ [23,24] äussert. Die $\text{Mn}(2)$ — $\text{S}(1)$ - und $\text{S}(1)$ — $\text{C}(6)$ -Bindungslängen

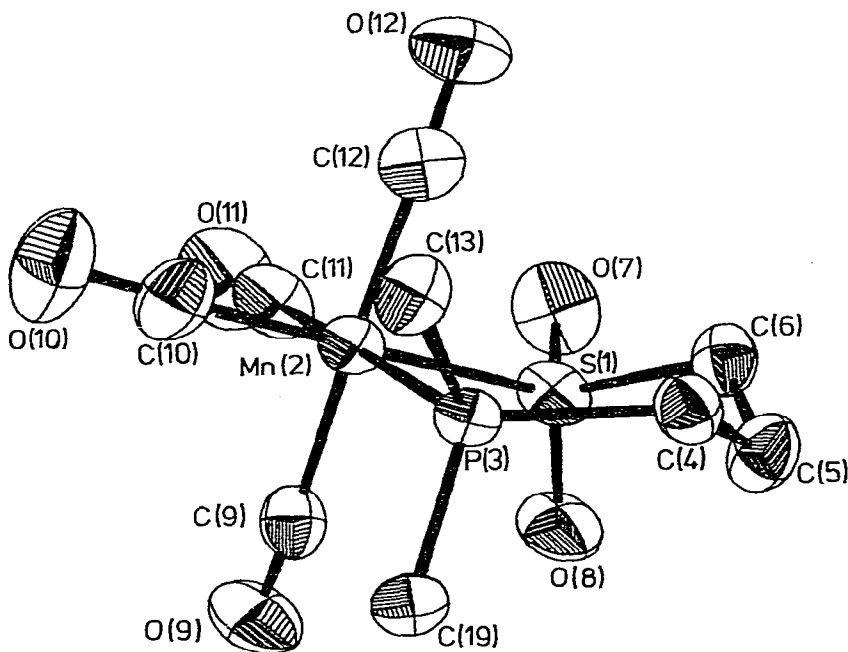


Fig. 1. ORTEP-Bild des Heterocyclus $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$. Die thermischen Schwingungs-ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

TABELLE 2

ABSTÄNDE UND WINKEL IM HETEROCYCLUS (OC)₄MnPPh₂CH₂CH₂CH₂SO₂; ZUR BEZEICHNUNG DER ATOME SIEHE Fig. 1 (Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

<i>(a) Abstände in pm</i>			
S(1)—Mn(2)	231.2(2)	P(3)—C(4)	182.8(8)
S(1)—C(6)	179.8(9)	P(3)—C(13)	184.0(7)
S(1)—O(7)	147.2(6)	P(3)—C(19)	181.4(7)
S(1)—O(8)	145.1(7)	C(4)—C(5)	153.0(11)
Mn(2)—P(3)	234.2(2)	C(5)—C(6)	151.7(12)
Mn(2)—C(9)	188.9(9)	C(9)—O(9)	111.6(11)
Mn(2)—C(10)	180.7(9)	C(10)—O(10)	114.5(11)
Mn(2)—C(11)	182.0(9)	C(11)—O(11)	112.7(12)
Mn(2)—C(12)	185.2(9)	C(12)—O(12)	112.9(11)
<i>(b) Winkel in Grad</i>			
Mn(2)—S(1)—C(6)	112.9(3)	S(1)—Mn(2)—C(12)	87.2(3)
Mn(2)—S(1)—O(7)	109.3(3)	P(3)—Mn(2)—C(9)	90.4(3)
O(7)—S(1)—O(8)	115.8(4)	P(3)—Mn(2)—C(10)	88.9(3)
O(7)—S(1)—C(6)	103.2(4)	P(3)—Mn(2)—C(11)	178.1(3)
O(8)—S(1)—C(6)	104.4(4)	P(3)—Mn(2)—C(12)	93.9(3)
O(8)—S(1)—Mn(2)	111.0(3)	C(9)—Mn(2)—C(10)	93.2(4)
S(1)—Mn(2)—P(3)	92.3(1)	C(9)—Mn(2)—C(11)	87.8(4)
S(1)—Mn(2)—C(9)	87.3(3)	C(9)—Mn(2)—C(12)	173.1(3)
S(1)—Mn(2)—C(10)	178.7(3)	C(10)—Mn(2)—C(11)	91.7(4)
S(1)—Mn(2)—C(11)	87.0(3)	C(10)—Mn(2)—C(12)	92.3(4)
C(11)—Mn(2)—C(12)	87.8(4)	P(3)—C(4)—C(5)	117.6(6)
Mn(2)—P(3)—C(4)	117.6(3)	C(4)—C(5)—C(6)	113.5(7)
Mn(2)—P(3)—C(13)	113.9(2)	S(1)—C(6)—C(5)	113.5(6)
Mn(2)—P(3)—C(19)	111.1(2)	Mn(2)—C(9)—O(9)	176.6(8)
C(4)—P(3)—C(13)	100.1(3)	Mn(2)—C(10)—O(10)	177.6(8)
C(4)—P(3)—C(19)	107.1(4)	Mn(2)—C(11)—O(11)	178.1(8)
C(13)—P(3)—C(19)	106.0(3)	Mn(2)—C(12)—O(12)	175.9(8)

stimmen mit der Summe der Kovalenzradien [29] überein. Etwas länger als beim Schwefeldioxid [30] und gut vergleichbar mit einigen bei offenkettigen, eisenhaltigen Sulfinato-S-Komplexen gefundenen Werten [31–33], sind die S(1)—O(7)- bzw. S(1)—O(8)-Distanzen (vgl. Tab. 2).

Alle Winkel der im Heterocyclus liegenden Atome sind im Vergleich zu den entsprechenden Koordinationspolyedern aufgeweitet. Die grössten Abweichungen findet man bei P(3) und C(4). Die zueinander *trans*-ständigen Carbonylgruppen neigen sich zum Schwefel und bilden untereinander einen Winkel von 173°. Die Koordinationssphären der übrigen Atome zeigen nur geringe Verzerrungen.

Experimenteller Teil

Kohlenmonoxid wurde mit Phosphorpentoxid und Molekularsieb, Schwefeldioxid zusätzlich mit konz. H₂SO₄ getrocknet und gereinigt. Alle anderen Arbeitsschritte erfolgten unter N₂-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, P₄O₁₀, Molekularsieb), frisch destillierten und N₂-gesättigten Lösungsmitteln.

Darstellung der CO-Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{MnPPh}_2CH_2CH_2CO$ und $(OC)_4\overline{MnPPh}_2CH_2CH_2CH_2CO$

(1) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan(3)*. In eine Lösung von 155 mg (0.41 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh}_2CH_2CH_2$ [24] in 50 ml n-Hexan leitet man 5 h bei 50°C CO ein. Die heisse Lösung wird anschliessend filtriert (D3) und im Vakuum eingengt. Beim Abkühlen auf -30°C fällt farbloses $(OC)_4\overline{MnPPh}_2CH_2CH_2CO$ aus, welches durch erneutes Umkristallisieren aus n-Hexan analysenrein erhalten wird. Ausbeute 109 mg (65.5%). Zers.-P. 128°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.35–2.72 ppm (m, PCH₂CH₂CO); 7.31–7.78 ppm (m, P(C₆H₅)₂). ³¹P-¹H-NMR (CHCl₃): δ 82.5 ppm. MS (70 eV): *m/e* = 380 (19%, *M* - CO); 352 (36%, *M* - 2 CO); 324 (6%, *M* - 3 CO); 296 (20%, *M* - 4 CO); 268 (39%, *M* - 5 CO); 240 (100%, *M* - 5 CO - C₂H₄). (Gef.: C, 55.79; H, 3.42; Mn, 13.74; Molmasse massenspektrometr., 408 (1%, *M*⁺). C₁₉H₁₄MnO₅P ber.: C, 55.90; H, 3.46; Mn, 13.46%; Molmasse, 408.2).

(2) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexanon(3)*. Eine Lösung von 160 mg (0.41 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh}_2CH_2CH_2CH_2$ [24] in 20 ml n-Hexan wird in einem 500 ml Hochdruck-Rollautoklaven unter einem CO-Druck von 400 bar 24 h bei 90°C erhitzt. Nach Abkühlen und Öffnen des Autoklaven erhält man in n-Hexan unlösliches, farbloses $(OC)_4\overline{MnPPh}_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO$. Ausbeute 156 mg (91.0%). Schmp. 117°C (unter Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.72–2.73 ppm (m, PCH₂CH₂CH₂CO); 7.27–7.68 ppm (m, P(C₆H₅)₂). ³¹P-¹H-NMR (-10°C, CHCl₃): δ 44.6 ppm. MS (70 eV): *m/e* = 394 (23%, *M* - CO); 366 (4%, *M* - 2 CO); 338 (20%, *M* - 3 CO); 310 (34%, *M* - 4 CO); 282 (100%, *M* - 5 CO); 254 (94%, *M* - 5 CO - C₂H₄). (Gef.: C, 56.76; H, 3.66; Mn, 13.23; Molmasse massenspektrometr., 422 (1%, *M*⁺). C₂₀H₁₆MnO₅P ber.: C, 56.89; H, 3.82; Mn, 13.01%; Molmasse, 422.3).

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der cyclischen Sulfinato-Komplexe $(OC)_4\overline{MPPPh}_2(CH_2)_nSO_2$ (*M* = Mn, Re; *n* = 2–4)*

Man lässt bei -40°C auf 0.2–0.4 mmol $(OC)_4\overline{MPPPh}_2(CH_2)_n$ (*M* = Mn, Re; *n* = 2–4) [24] 1 h 20 ml flüssiges SO₂ einwirken. Nach dem Verdampfen des SO₂ werden die Rohprodukte säulenchromatographisch (Kieselgel, Aktivität I, L 20 cm, Ø 2.5 cm) gereinigt. Als Eluierungsmittel dient mit Ausnahme von $(OC)_4\overline{MnPPPh}_2CH_2CH_2SO_2$ (Elutionsmittel: Ethylacetat) Chloroform und anschliessend Ethanol. Die aus der Ethanol- bzw. letzten Ethylacetat-Fraktion erhaltenen farblosen Verbindungen $(OC)_4\overline{MPPPh}_2(CH_2)_nSO_2$ (*M* = Mn, Re; *n* = 2–4) werden zur abschliessenden Reinigung aus CHCl₃/n-Hexan umkristallisiert.

(1) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ⁶-thia-2-mangana-3-phosphacyclopentan(S,S-dioxid)*. Einwaage 98 mg (0.26 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPPh}_2CH_2CH_2$. Ausbeute 53 mg (46.3%). Zers.-P. 183°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.03 ppm (m, PCH₂); 3.36 ppm (m, SO₂CH₂); 7.37–7.74 ppm (m, P(C₆H₅)₂). ³¹P-¹H-NMR (CHCl₃): δ 88.7 ppm. (Gef.: C, 48.39; H, 3.11; S, 7.61; Mn, 12.13; Molmasse massenspektrometr., 444. C₁₈H₁₄MnO₆PS ber.: C, 48.66; H, 3.18; S, 7.22; Mn, 12.37%; Molmasse, 444.3).

(2) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ⁶-thia-2-mangana-3-phosphacyclohexan(S,S-dioxid)*. Einwaage 146 mg (0.37 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPPh}_2CH_2CH_2CH_2$. Ausbeute 155 mg (91.3%). Schmp. 175°C (unter Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃):

δ 2.10–2.74 ppm (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.96 ppm (m, SO_2CH_2); 7.35–7.82 ppm (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): δ 30.8 ppm. (Gef.: C, 49.73; H, 3.58; S, 7.34; Mn, 11.63; Molmasse massenspektrometr., 458. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{MnO}_6\text{PS}$ ber.: C, 49.79; H, 3.52; S, 7.00; Mn, 11.99%; Molmasse, 458.3).

(3) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1 λ^6 -thia-2-mangana-3-phosphacycloheptan(S,S-dioxid)*. Einwaage 121 mg (0.30 mmol) $(\text{OC})_4\overline{\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$. Ausbeute 125 mg (89.3%). Zers.-P. 152°C. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 1.36–2.20 ppm (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3.03–3.71 ppm (m, SO_2CH_2 und PCH_2); 7.39–7.69 ppm (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): δ 45.8 ppm (Gef.: C, 50.67; H, 3.76; S, 6.88; Mn, 11.93; Molmasse massenspektrometr., 472. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{MnO}_6\text{PS}$ ber.: C, 50.86; H, 3.84; S, 6.79; Mn, 11.63%; Molmasse, 472.3).

(4) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1 λ^6 -thia-2-rhena-3-phosphacyclopentan(S,S-dioxid)*. Einwaage 87 mg (0.17 mmol) $(\text{OC})_4\overline{\text{RePPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$. Ausbeute 83 mg (84.8%). Zers.-P. 191°C. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 2.81 ppm (d, t, $^3J(\text{HH})$ 7.1, $^2J(\text{PH})$ 7.2 Hz; PCH_2); 3.33 ppm (t, $^3J(\text{HH})$ 6.3 Hz; SO_2CH_2); 7.33–7.66 ppm (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): δ 34.3 ppm. (Gef.: C, 37.13; H, 2.22; S, 5.30; Re, 31.91; Molmasse massenspektrometr., 576 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{PReS}$ ber.: C, 37.56; H, 2.45; S, 5.57; Re, 32.35%; Molmasse 575.5).

(5) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1 λ^6 -thia-2-rhena-3-phosphacyclohexan(S,S-dioxid)*. Einwaage 117 mg (0.22 mmol) $(\text{OC})_4\overline{\text{RePPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$. Ausbeute 124 mg (94.5%). Schmp. 175°C (unter Zers.). ^1H -NMR (CDCl_3): δ 1.98–2.82 ppm (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3.02 ppm (m, SO_2CH_2); 7.39–7.76 ppm (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): δ –12.7 ppm. (Gef.: C, 38.90; H, 2.81; S, 5.18; Re, 31.23; Molmasse massenspektrometr., 590 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{PReS}$ ber.: C, 38.71; H, 2.74; S, 5.44; Re, 31.58%; Molmasse, 589.6).

(6) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1 λ^6 -thia-2-rhena-3-phosphacycloheptan(S,S-dioxid)*. Einwaage 108 mg (0.20 mmol) $(\text{OC})_4\overline{\text{RePPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$. Ausbeute 109 mg (90.2%). Zers.-P. 173°C. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 1.34–2.18 ppm (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3.06–3.74 ppm (m, SO_2CH_2 und PCH_2); 7.40–7.78 ppm (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): δ 7.1 ppm. (Gef.: C, 39.39; H, 2.82; S, 5.25; Re, 30.98; Molmasse massenspektrometr., 604 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{PReS}$ ber.: C, 39.80; H, 3.00; S, 5.31; Re, 30.85%; Molmasse, 603.6).

Experimentelles zur Strukturbestimmung

Einkristalle von $(\text{OC})_4\overline{\text{MnPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2}$ erhält man durch Umkristallisieren aus Chloroform/n-Hexan. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.6 \times 0.2 \times 0.1$ mm in ein Markröhrchen abgefüllt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a 948.9(12), b 1072.7(2), c 1953.2(4) pm und β 93.89(5)°, $Z = 4$, $V = 1.984 \times 10^9$ pm³, $d_{\text{ber.}}$ 1.535 g cm⁻³. Zur Auswertung der Struktur wurden die Intensitäten von 2399 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem θ -Wert von 25° registriert. Ihre Lösung gelang mit Hilfe einer Patterson-Synthese, aus der die Lage des Manganatoms zu entnehmen war. Nach mehreren Verfeinerungszyklen konnten mit nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen alle übrigen Atome mit Ausnahme von Wasserstoff gefunden werden. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper

TABELLE 3

ORTSKOORDINATEN (in Einheiten der Elementarzelle) UND ANISOTROPE THERMISCHE PARAMETER (in pm^2), DER TEMPERATURFAKTOR IST GEGEBEN DURCH DEN AUSDRUCK: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + U_{22}k^2b^*2 + U_{33}l^2c^*2 + 2U_{23}hka^*c^* + 2U_{13}hla^*b^* + 2U_{12}kba^*c^*)]$ (Die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle sind in Klammern angegeben)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S(1)	0.3754(2)	0.0255(2)	0.2919(1)	585(13)	385(11)	325(10)	-106(9)	-59(9)	47(10)
Mn(2)	0.1790(1)	-0.0111(1)	0.2181(1)	381(6)	342(6)	269(5)	-18(5)	71(4)	31(5)
P(3)	0.3168(2)	-0.0395(2)	0.1244(1)	339(10)	299(10)	244(9)	-9(8)	37(7)	4(8)
C(4)	0.4994(8)	-0.0903(8)	0.1421(4)	382(43)	469(48)	352(42)	64(36)	50(34)	88(37)
C(5)	0.5832(9)	-0.0320(9)	0.2037(4)	375(46)	639(62)	433(47)	66(45)	-70(37)	-43(43)
C(6)	0.5259(9)	-0.0652(8)	0.2721(4)	395(47)	469(50)	522(51)	-140(41)	-55(38)	25(39)
O(7)	0.3470(7)	-0.0156(7)	0.3613(3)	889(50)	963(55)	285(30)	-87(34)	12(31)	140(44)
O(8)	0.4225(8)	0.1546(6)	0.2864(4)	821(51)	375(35)	982(55)	-92(36)	-301(42)	-47(34)
C(9)	0.1723(9)	0.1623(9)	0.2014(4)	399(47)	508(55)	460(50)	-125(41)	46(38)	104(41)
O(9)	0.1628(8)	0.2651(6)	0.1934(4)	915(56)	390(38)	818(50)	-45(34)	30(41)	168(37)
C(10)	0.0232(9)	-0.0413(9)	0.1622(4)	415(50)	680(62)	469(50)	-25(45)	132(42)	-71(45)
O(10)	-0.0781(7)	-0.0613(8)	0.1288(4)	498(42)	1230(68)	693(46)	-23.47	-97(37)	-138(45)
C(11)	0.0732(10)	0.0166(9)	0.2910(4)	669(59)	547(55)	407(46)	28(43)	149(43)	162(50)
O(11)	0.0053(8)	0.0355(8)	0.3350(3)	977(57)	1176(67)	551(42)	-29(43)	453(42)	320(52)
C(12)	0.1924(9)	-0.1763(8)	0.2454(4)	598(56)	499(54)	229(37)	-121(36)	91(36)	-18(43)
O(12)	0.1951(7)	-0.2754(6)	0.2643(3)	872(52)	440(38)	611(42)	116(33)	156(36)	-5(35)
C(13)	0.2521(8)	-0.1637(7)	0.0653(4)	316(39)	445(44)	284(38)	-89(33)	120(30)	16(34)
C(14)	0.2484(10)	-0.2827(7)	0.0912(4)	893(70)	332(43)	300(42)	-63(34)	200(43)	-94(45)
C(15)	0.2059(11)	-0.3812(9)	0.0499(5)	810(71)	551(59)	637(63)	-92(49)	472(56)	-168(52)
C(16)	0.1636(9)	-0.3611(10)	-0.0188(5)	472(65)	710(68)	650(63)	-440(55)	82(46)	-83(49)
C(17)	0.1678(10)	-0.2332(11)	-0.0444(5)	572(60)	863(78)	530(59)	-304(56)	-197(47)	199(57)
C(18)	0.2118(8)	-0.1417(8)	-0.0033(4)	432(46)	533(51)	354(43)	-50(39)	-25(35)	52(40)
C(19)	0.3214(8)	0.1011(7)	0.0730(3)	406(42)	366(41)	272(36)	-12(31)	76(31)	-19(34)
C(20)	0.2002(9)	0.1465(8)	0.0390(4)	443(48)	497(49)	450(46)	68(40)	14(38)	97(40)
C(21)	0.2055(11)	0.2524(8)	-0.0016(5)	646(62)	465(53)	579(57)	59(45)	75(48)	183(48)
C(22)	0.3291(11)	0.3159(8)	-0.0066(4)	875(76)	441(51)	424(49)	91(41)	227(49)	46(52)
C(23)	0.4510(11)	0.2746(9)	0.0289(5)	622(61)	579(58)	648(63)	167(50)	306(52)	-76(50)
C(24)	0.4466(8)	0.1655(8)	0.0668(4)	394(46)	546(53)	437(45)	69(41)	91(37)	7(40)

Temperaturfaktoren für alle Atome ausser H (vgl. Tab. 3) konvergierte der *R*-Wert in einer abschliessenden Verfeinerungsrechnung zu 0.072. Die Struktur-faktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome [34] und den in Tab. 3 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Struktur-faktoren findet sich in Lit. 35. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76 [36] auf der Daten-verarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

IR-, NMR-, Massenspektren, Röntgenstrukturanalyse, Mikroelementaranalysen und Manganbestimmungen

IR-Spektren: Beckman IR 12 Gitterspektrophotometer und FT-Spektrom-eter der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. ^1H (int. Standard TMS)- und ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O ; Messfrequenz 32.39 MHz)-NMR-Spektren: WP 80 der Fa. Bruker. Massenspektren: Varian MAT 711 A (Elektronenenergie 70 eV). Kristallstruktur: Automatisches Einkristalldiffraktome-ter der Fa. Enraf-Nonius, Modell CAD 4, Graphitmonochromator, monochro-matische Mo-K_α -Strahlung. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104. Manganbestimmungen: Atomabsorptionsspektrophotometer, Modell 1248 der Fa. Beckman.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle För-derung dieser Arbeit. Ausserdem sind wir der BASF Aktiengesellschaft, der Schering AG und der DEGUSSA für die Überlassung von wertvollem Ausgangs-material zu Dank verpflichtet. Für die Unterstützung bei der Lösung der Struk-tur danken wir den Herren K.-P. Frank und Prof. Dr. J. Strähle.

Literatur

- 1 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 87.
- 2 F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16 (1977) 299.
- 3 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 31.
- 4 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10 (1971) 315.
- 5 S.E. Jacobson, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 12 (1974) 717.
- 6 R.G. Severson und A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 877.
- 7 H. Berke und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7224.
- 8 R.L. Pruett, *Advan. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 1.
- 9 D. Forster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 846.
- 10 G.P. Chiusoli, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 422.
- 11 C. Masters, *Advan. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 61.
- 12 P. Diversi, G. Ingrosso und A. Lucherini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 735.
- 13 P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini und S. Murtas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 1633.
- 14 W. Keim, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 161.
- 15 R.J. McKinney, R. Hoxmeier und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3059.
- 16 E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1296.
- 17 E. Lindner und H.-J. Eberle, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 70; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 19 (1980) 73.
- 18 E. Lindner und H.-J. Eberle, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 143.
- 19 E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 413.
- 20 E. Lindner und G. von Au, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 843; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 19 (1980) 824.

- 21 E. Lindner und G. von Au, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1104.
- 22 E. Lindner und G. von Au, J. Organometal. Chem., 202 (1980) 163.
- 23 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Angew. Chem., 91 (1979) 569; Angew. Chem. Int. Ed., 18 (1979) 535.
- 24 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 25 E. Lindner, G. Funk und F. Bouachir, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 26 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.
- 27 F.A. Hartman und A. Wojcicki, Inorg. Chem., 7 (1968) 1504.
- 28 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, J. Organometal. Chem., 169 (1979) 107.
- 29 L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 217 und 245, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- 30 D. Kivelson, J. Chem. Phys., 22 (1954) 904.
- 31 M.I. Bruce und A.D. Redhouse, J. Organometal. Chem., 30 (1971) C78.
- 32 M.R. Churchill und J. Wormald, Inorg. Chem., 10 (1971) 572.
- 33 S.L. Miles, D.L. Miles, R. Bau und T.C. Flood, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 7278.
- 34 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Crystallogr. A, 24 (1968) 321.
- 35 G. Funk, Teil der geplanten Dissertation 1981.
- 36 G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976.