

### Preliminary communication

## SYNTHESE EINES DIAZAPHOSPHASILETIDINSULFID-RHENIUM-ZWEIKERNKOMPLEXES DURCH ISOMERISIERUNG EINES AMINO(IMINO)THIOPHOSPHORANS

O.J. SCHERER\* und J. KERTH

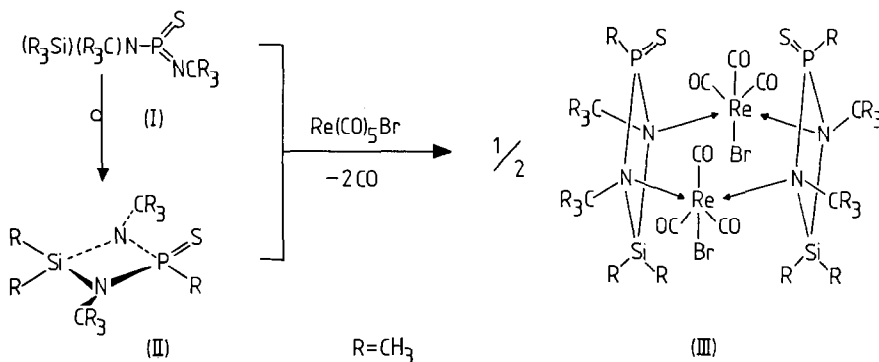
*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Dezember 1982)

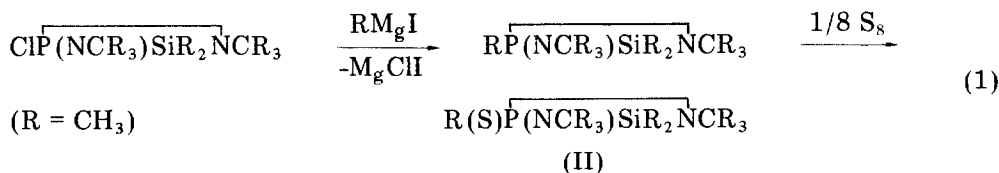
### Summary

Interaction of  $(R_3C)(R_3Si)NP(S)=NCR_3$  (I,  $R = CH_3$ ) with  $Re(CO)_5Br$  affords the binuclear diazaphosphasiletidinesulfide rhenium complex  $[Re(CO)_3Br(R(S)P(NCR_3)SiR_2NCR_3)]_2$  (III,  $R = CH_3$ ). In the first step of the reaction the amino(imino)thiophosphorane I isomerizes to the diazaphosphasiletidinesulfide  $R(S)P(NCR_3)SiR_2NCR_3$  (II).

Anorganische Heterocyclen finden in zunehmendem Masse Verwendung als Komplexliganden [1]. Wir fanden jetzt, dass bei der Umsetzung des Doppelylids I [Amino(imino)thiophosphoran] mit  $Re(CO)_5Br$  nicht die zur Reaktion mit  $Mn(CO)_5Br$  analoge Spiroverbindung  $R_3CN(OC)_4ReSPCH_2(SiR_2)NCR_3$  ( $R = CH_3$ ) entsteht [2], sondern durch Übertragung einer  $CH_3$ -Gruppe vom Silicium- auf das Phosphoratom das zu I isomere 1,3,2λ<sup>5</sup>,4-Diazaphosphasiletidinsulfid (II) gebildet wird, das dann seinerseits mit  $Re(CO)_5Br$  zum Zweikernkomplex III weiterreagiert.



III kann gezielt auch aus II, das gemäss Gl. 1 dargestellt wurde, und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$



synthetisiert werden und bildet farblose, durchsichtige, luftunempfindliche Kristalle [3], die in Ether schlecht und in Dichlormethan gut löslich sind. NMR-spektroskopisch (Tab. 1) liegt III ausschliesslich als ein Isomeres vor, für das wir Struktur III vorschlagen.

TABELLE 1

NMR-DATEN<sup>a</sup> DES RHENIUM-ZWEIKERNKOMPLEXES III ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, s = Singulett, d = Dublett)

<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H} <sup>b</sup>	<sup>31</sup> P { <sup>1</sup> H}
CH <sub>3</sub> (P) 2.46 (d)	CO 194.8 (s), 2C	79.6 (s)
<sup>2</sup> J(PH) 13.4	CO 192.9 (s), 4C	
CH <sub>3</sub> (Si) 0.63 (s)	CH <sub>3</sub> (Si) 4.3 (s)	
0.57 (s)	4.7 (d), <sup>3</sup> J(PC) 3.2	
CH <sub>3</sub> (C) 1.40 (s)	CH <sub>3</sub> (P) 30.9 (d), <sup>1</sup> J(PC) 65.8	
	CH <sub>3</sub> C 32.2 (d), <sup>3</sup> J(PC) 6.4	
	CH <sub>3</sub> C verdeckt durch Signal von CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	

<sup>a</sup> CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (TMS int.); <sup>31</sup>P (85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.). Tieffeldverschiebung = positives Vorzeichen. <sup>b</sup> Bei -85°C gemessen.

Aufgrund der im <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-Tieftemperaturspektrum (Tab. 1) gefundenen zwei CO-Singulettts vom Flächenverhältnis 2/4 sollten solche Isomere ausgeschlossen werden, bei denen eine *trans*-Anordnung der Br-Atome vorliegt. In diesem Falle müssten vier CO-Singulettts vom Flächenverhältnis 1/1/2/2 auftreten. Bei einer ebenfalls diskutierbaren zentrosymmetrischen Struktur (C<sub>2</sub>-Symmetrie) würde man aufgrund der Chiralität des Moleküls drei CO-Singulettts vom Flächenverhältnis 2/2/2 erwarten (sollte allerdings eine zufällige Äquivalenz von CO-Signalen vorliegen, dann lässt sich keine Eingrenzung mehr auf Strukturvorschlag III treffen). Für III selbst wären auch noch drei andere Isomere denkbar (IIIa: die CH<sub>3</sub>-Gruppe an jedem P-Atom weist nach innen; IIIb: die Br-Atome befinden sich auf der Seite der P-Atome; IIIc: bei IIIb vertauschen CH<sub>3</sub>- und S-Gruppe wieder ihren Platz).

IR- und Raman-Untersuchungen (Festkörper- und Lösungsmittelspektren unterscheiden sich nicht wesentlich) geben keine eindeutige Antwort auf die Frage, ob Zentrosymmetrie vorliegt. Die beiden Rheniumzentren sind gewissermassen über die elastischen Brückenliganden kopplungsfrei (oder weitgehend ungekoppelt) verbunden. Das Polarisationsverhalten im Raman-Effekt lässt eine eindeutige Zuordnung der CO-Valenzschwingungen zu: 2040 A', 2010 A' (polarisiert), 1910 A'' (depolarisiert). Das Fehlen der A'-Schwingung bei 2040 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum dürfte Intensitätsgründe haben (wahrscheinlich ist diese Bande im Anstieg der Absorption bei 2010 cm<sup>-1</sup> verborgen). Für das Ausbleiben einer

Kopplung der Re-Zentren spricht auch die Tatsache, dass die charakteristischen Banden des freien Liganden II bei III nahezu frequenzgleich wiedergefunden werden.  $\nu_{as}(\text{ReN}_2)$   $490\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{ReN}_2)$   $513\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{ReBr})$   $163\text{ cm}^{-1}$ .

### Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt.

*Rhenium-Zweikernkomplex III.* (a) I und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ : Eine Suspension von 880 mg (3.16 mmol) I [4] und 1161.7 mg (2.86 mmol)  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  wird ca. 2 h in 25 ml Benzol unter Rückfluss erwärmt (dabei lässt sich die Bildung von II  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen). Nach Abziehen des Benzols wird der Rückstand in 12 ml Ether aufgenommen und rasch über Filterflocken filtriert. Nach wenigen Minuten bilden sich die ersten Kristalle, die nach 2 d abgetrennt, mit 4 ml kaltem Ether gewaschen und 2 h bei 0.01 Torr getrocknet werden. Ausbeute 670 mg (37%, bezogen auf  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ).

(b) II und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ : Eine Suspension von 1.0 g (3.59 mmol) II und 1.29 g (3.2 mmol)  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  wird ca. 2 h in 30 ml Benzol unter Rückfluss erwärmt. Nach 15 stdg. Stehen bei Raumtemperatur (dabei entwickelt sich noch CO) fällt III in Form farbloser Nadeln an. Diese werden abdekantiert und im Vakuum getrocknet (906 mg). Nach Abziehen des Benzols wird der Rückstand in 15 ml Ether aufgenommen und 2 d auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Die abdekantierten Kristalle werden zweimal mit je 4 ml Hexan gewaschen (253 mg). Aus der Mutterlauge erhält man noch 209 mg. Gesamtausbeute 1.37 g (68%). Gef.: C, 26.60; H, 4.23; N, 4.40; Molmasse 1205, osmometr. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Re}_2\text{S}_2\text{Si}_2$  ber.: C, 26.70; H, 4.32; N, 4.45%; Molmasse 1257.2. Massenspektrum: DCI-Isobutan, 0.25 Torr, 190 eV:  $m/e = 1257$  (1.7%), 279 (100%).

### *1,3-Di-*t*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin-2-sulfid (II)*

(a)  $\text{H}_3\text{CP}(\text{NCR}_3)\text{SiR}_2\text{NCR}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ): Zu 2.14 g (88 mmol) Magnesiumspäne in 10 ml abs. Ether tropft man unter Rühren innerhalb von 45 min eine Lösung von 11.4 g (5 ml, 80 mmol) Jodmethan in 80 ml Ether und kocht 30 min unter Rückfluss. Die auf  $-20^\circ\text{C}$  vorgekühlte, filtrierte Grignardlösung wird bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 h zu einer Lösung von 19.9 g (74 mmol)  $\text{ClP}(\text{NCR}_3)\text{SiR}_2\text{NCR}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) [5] in 200 ml abs. Ether getropft und bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 75 ml n-Hexan aufgenommen, filtriert und fraktionierend destilliert. Sdp.  $25-26^\circ\text{C}/0.1$  Torr. Ausbeute 8.0 g (43%). Gef.: C, 53.10; H, 10.59; N, 11.30; Molmasse 239, kryoskop. in Benzol.  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PSi}$  ber.: C, 53.60; H, 11.05; N, 11.37%; Molmasse 246.4.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  139.4 ppm (s).

(b) Oxidation mit Schwefel zu II: Zu 5.14 g (20 mmol) des voranstehend beschriebenen Vierringes, gelöst in 20 ml abs. Benzol, gibt man unter Eiskühlung 0.7 g (22 mmol)  $\text{S}_8$  und rührt über Nacht weiter. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der farblose Feststoff aus 30 ml Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 4.3 g (77%) farblose Nadeln. Gef.: C, 46.70; H, 9.43; N, 9.90; Molmasse 279, kryoskop. in Benzol.  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PSSi}$  ber.: C, 47.40; H, 9.77; N, 10.06%; Molmasse 278.5.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  73.2 ppm (s).

**Dank.** Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau M. Höhn, Finnigan MAT GmbH, Bremen, für die Aufnahme

des DCI-Spektrums und Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke, Marburg, für die Aufnahme und Auswertung der Raman- und IR-Spektren.

### Literatur

- 1 I. Haiduc, *Chem. Brit.*, 17 (1981) 330.
- 2 O.J. Scherer, J. Kerth, B.K. Balbach und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 136; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 169.
- 3 Versuche, eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen, führten bislang nicht zum Erfolg. Privatmitteilung, Prof. Dr. M.L. Ziegler, Heidelberg.
- 4 O.J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 811.
- 5 O.J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2076.