

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLEN

### XLVI \*. SYNTHESE, STRUKTUR UND CHEMISCHES VERHALTEN SIEBENGLIEDRIGER MANGANA- UND RHENACYCLOALKANE

EKKEHARD LINDNER\*, FRITZ ZINSSER, WOLFGANG HILLER und RIAD FAWZI

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

(Eingegangen den 26. November 1984)

#### Summary

The substitution compounds  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re; } n = 5, 6$ ) are obtained by the action of the (5-chloropentyl- and 6-chlorohexyl)diphenylphosphanes  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ , which are formed from the  $\alpha, \omega$ -dihalogenoalkanes  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  and  $\text{NaPPh}_2$  on the manganese and rhenium complexes  $\text{BrM}(\text{CO})_5$  in cyclohexane. If they are subjected to reductive cycloelimination with sodium amalgam in THF, only the seven-membered mangana- and rhenacycloheptanes  $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_5$  can be isolated in satisfactory yields. They crystallize in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $Z = 2$ . The influence of the ring size of the heterocycles  $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re; } n = 1-5$ ) on the bonding parameters and on the reactivity of the  $\text{M}-\text{C}$   $\sigma$  bond is investigated. Insertion of CO into the  $\text{Mn}-\text{C}$  bond and of  $\text{SO}_2$  into the  $\text{Re}-\text{C}$   $\sigma$  bond of  $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_5$  affords the cyclic acyl and sulfinato complexes  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{CO}$  and  $(\text{OC})_4\text{RePPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2$ , respectively.

#### Zusammenfassung

Bei der Einwirkung der aus den  $\alpha, \omega$ -Dihalogenalkanen  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  und  $\text{NaPPh}_2$  gebildeten (5-Chlorpentyl- und 6-Chlorhexyl)diphenylphosphane  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  auf die Mangan- und Rhenium-Komplexe  $\text{BrM}(\text{CO})_5$  in Cyclohexan, erhält man die Substitutions-Verbindungen  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re; } n = 5, 6$ ). Unterwirft man sie einer reduktiven Cycloeliminierung mit Natriumamalgam in THF, so lassen sich nur die siebengliedrigen Mangana- und Rhenacycloheptane  $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_5$  in befriedigenden Ausbeuten isolieren. Sie kristallisieren in der

\* Für XLV. Mitteilung siehe Lit. 1.

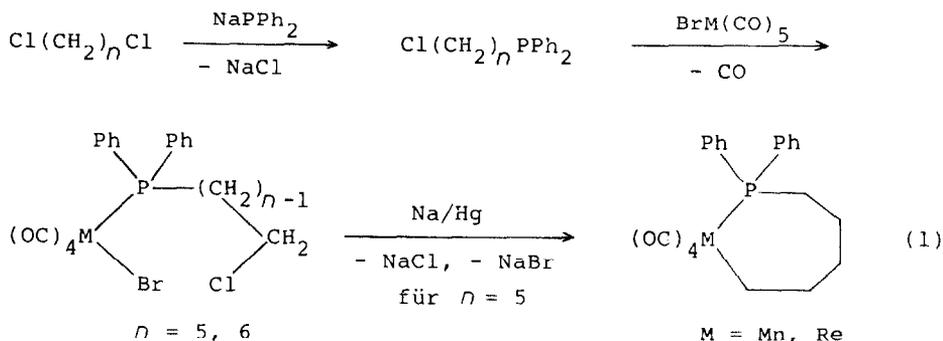
triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Der Einfluss der Ringgrösse der Heterocyclen  $(OC)_4MPPh_2(CH_2)_n$  ( $M = Mn, Re$ ;  $n = 1-5$ ) auf die Bindungsparameter und die Reaktivität der  $M-C-\sigma$ -Bindung wird untersucht. Einschlebung von CO in die  $Mn-C$ - und  $SO_2$  in die  $Re-C-\sigma$ -Bindung von  $(OC)_4MPPh_2(CH_2)_5$  liefert die cyclischen Acyl- und Sulfinato-Komplexe  $(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_5CO$  bzw.  $(CO)_4RePPh_2(CH_2)_5SO_2$ .

## Einleitung

Bekanntlich treten Metallacycloalkane bei einer Reihe von Übergangsmetallkatalysierten organischen Synthesen als reaktive Zwischenstufen auf [2,3]. Besonderes Interesse gilt der für die katalytische Effizienz verantwortlichen Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung und der Geometrie der Metallacyclen, welche für die verschiedenen Zerfallsmechanismen von Bedeutung sind. Die Möglichkeit der Einschlebung kleiner Moleküle wie  $SO_2$  oder  $CO$  [4] kann als Kriterium für die Reaktivität der  $M-C$ -Bindung dienen. Heterocyclen mit einem aliphatischen Kohlenstoffgerüst und einem metallbenachbarten Donoratom haben sich in der Vergangenheit als geeignete Modellverbindungen [5-10] erwiesen um spezielle katalytische Teilschritte und strukturelle Eigenschaften zu studieren. Nach bisherigen Untersuchungen lassen vor allem höhergliedrige Ringe grössere Reaktivität durch höhere konformelle Beweglichkeit [11] erwarten, die der  $\beta$ -H-Eliminierung entgegenkommt [11,12]. Fünf-, sieben- und sogar neungliedrige Metallacycloalkane sind nach neueren Ergebnissen durch Reaktion katalytisch aktiver Übergangsmetallfragmente mit zwei, drei oder vier Alkenfunktionen zugänglich [13]. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Versuchen zur Gewinnung sieben- und achtgliedriger P-haltiger Mangana- und Rhenacycloalkane sowie über den Einfluss der Ringgrösse auf die Bindungsparameter und die Reaktivität der  $M-C-\sigma$ -Bindung.

## Resultate und Diskussion

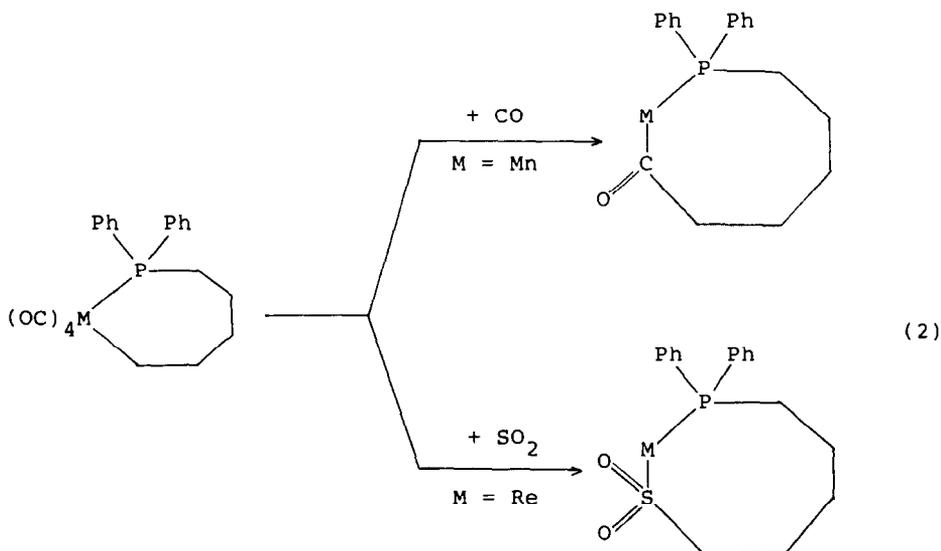
Die für den Zugang sieben- und achtgliedriger Phosphametallacycloalkane eine notwendige Voraussetzung darstellenden, bislang noch unbekanntenen, bifunktionellen Phosphanliganden  $Cl(CH_2)_nPPh_2$  ( $n = 5, 6$ ) erhält man nach bekannten Methoden [6,14] aus  $NaPPh_2$  und den entsprechenden  $\alpha, \omega$ -Dichloralkanen in THF/Toluol. Bei



ihrer Einwirkung auf  $\text{BrM}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) lässt sich anschliessend leicht je ein CO-Molekül durch  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  ersetzen [6,8]. Versucht man nun, ausgehend von den Bromo(tetracarbonyl)mangan- und rhenium-Verbindungen, mit Natriumamalgame oder aktiviertem Zink [15] eine reduktive Cycloeliminiierung durchzuführen, so gelingt diese mit Ausbeuten bis zu 15% nur für  $n = 5$  (Gl. 1).

Das Phosphamanganacyclooctan  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_6$  konnte allenfalls in Spuren IR-spektroskopisch (n-Hexan: 2055m-st, 1985st, 1967sst, 1942st) anhand der typischen CO-Valenzschwingungen nachgewiesen werden. Beide farblosen Metallacycloheptane sind thermisch und gegenüber Luftsauerstoff über mehrere Tage hinweg stabil und lösen sich leicht in unpolaren organischen Solventien, in denen sie sich im Verlauf einiger Stunden zersetzen. Das schon bekannte Manganacyclopentan- und -hexan  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n$  ( $n = 3, 4$ ) [6] entsteht in Ausbeuten von ca. 90 bzw. 70%. Der Grund für das Misslingen der Synthese entsprechender Cyclooctane bei Mangan und Rhenium dürfte in erster Linie auf die geringere Wahrscheinlichkeit der für die reduktive Cyclisierung erforderlichen unmittelbaren Nachbarschaft der beiden Halogenatome in den Substitutionsverbindungen  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  zurückzuführen sein. Thermodynamische Gesichtspunkte spielen wahrscheinlich keine Rolle.

Die Reaktivität der jeweiligen M-C-Funktion zeigt sich in Insertionsreaktionen,



an denen Kohlenmonoxid bzw. Schwefeldioxid beteiligt sind (Gl. 2).

Die beiden farblosen, thermisch recht stabilen, ringerweiterten, cyclischen Acyl- und Sulfinato-Komplexe lösen sich ausreichend nur in polaren organischen Solventien. Die Manganverbindung zersetzt sich an der Luft rasch.

In die Re-C-Bindung lässt sich unabhängig von der Ringgrösse prinzipiell kein CO, sondern nur  $\text{SO}_2$  einschieben. Das Manganacyclopropan  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2$  [5] nimmt weder CO noch  $\text{SO}_2$  auf. Hierfür sind in erster Linie elektronische Gründe verantwortlich. Die Tatsache, dass sich die Mn-C- $\sigma$ -Bindung im Vierring  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  [6] bereits bei  $50^\circ\text{C}$  drucklos mit CO spalten lässt [9], ist vor

allem auf die thermodynamische Begünstigung der resultierenden fünfgliedrigen, cyclischen Acylverbindung und in geringerem Masse auch auf die Ringspannung des Eduktes [16] zurückzuführen. Ab einer Ringgrösse von fünf verlaufen beim Mangan CO-Insertionen unter nahezu identischen Bedingungen und erfordern Druck und höhere Temperatur. Mit SO<sub>2</sub> reagieren die Metallacyclen von Mangan und Rhenium durchweg bereits bei -40°C [9]. Ausnahme stellt der oben genannte Dreiring (OC)<sub>4</sub>MnPPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> dar.

Aus den elektronenstossinduzierten Massenspektren ergibt sich die Zusammensetzung von (OC)<sub>4</sub>MPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (M = Mn, Re). Für M = Mn beobachtet man ausgehend vom Molekülpeak schrittweise CO-Austritt mit anschliessender Fragmentierung des C-Gerüsts. Für M = Re erfolgt der Abbau in umgekehrter Reihenfolge. Ein Molekülpeak für (OC)<sub>4</sub>RePPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>2</sub> tritt nur im Felddesorptions-Massenspektrum auf. Die Verbindung (OC)<sub>4</sub>MnPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO zeigt wegen der leichten Abspaltung eines CO-Moleküls als Peak höchster Masse nur einen solchen des [M - CO]<sup>+</sup>-Bruchstücks. Der weitere Abbau ist mit dem des Manganacycloheptans identisch.

In den IR-Spektren (vgl. Tab. 1) der Substitutionsverbindungen und sieben-gliedrigen Metallacyclen einschliesslich deren Einschleppungsprodukte erkennt man im 5 μm-Bereich je vier für *cis*-ständige CO-Liganden charakteristische, scharfe Absorptionen. Der Einbau der elektronenziehenden CO- bzw. SO<sub>2</sub>-Moleküle bewirkt eine Verschiebung von ν(C≡O) nach höheren Wellenzahlen. Während sich ν(>C=O) im Spektrum von (OC)<sub>4</sub>MnPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO durch seine langwellige Lage bei 1613 cm<sup>-1</sup> zu erkennen gibt, erscheinen die Banden für die antisymmetrische und symmetrische SO<sub>2</sub>-Valenzschwingung im Spektrum des cyclischen Sulfinats im typischen Erwartungsbereich für S-gebundene Spezies [7-9,17].

Infolge ähnlicher chemischer Verschiebungen der Methylenprotonen sind in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Substitutionsverbindungen und Heterocyclen nur wenig aufgelöste Multipletts erkennbar. Ausnahmen stellen die chlorbenachbarten CH<sub>2</sub>-Protonen in den zur reduktiven Cyclisierung verwendeten Edukten dar, die durch Kopplung mit den benachbarten Protonen ein Triplet ergeben. Die P-gebundenen

TABELLE 1

EINIGE CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGEN IN DEN IR-SPEKTREN (cm<sup>-1</sup>) DER KOMPLEXE Br(OC)<sub>4</sub>MPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Cl (M = Mn, Re; n = 5, 6) UND DER HETEROCYCLEN (OC)<sub>4</sub>MPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (M = Mn, Re), (OC)<sub>4</sub>MnPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO UND (OC)<sub>4</sub>RePPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>

Verbindung	ν(C≡O)			
Br(OC) <sub>4</sub> MnPPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Cl <sup>a</sup>	2091st	2026st-sst	2008sst	1960st
Br(CO) <sub>4</sub> MnPPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sup>a</sup>	2090st	2026st-sst	2008st	1960st
Br(OC) <sub>4</sub> RePPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Cl <sup>a</sup>	2108m-st	2023st-sst	2005sst	1947st
Br(OC) <sub>4</sub> RePPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sup>a</sup>	2108m-st	2024st-sst	2006sst	1948st
(OC) <sub>4</sub> MnPPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>b</sup>	2056st	1984st	1968sst	1943st-sst
(OC) <sub>4</sub> RePPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>b</sup>	2076m-st	1990st	1975sst	1942st-sst
(OC) <sub>4</sub> MnPPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO <sup>a</sup>	2067m-st	1999st-sst	1967sch	1956sst
	1613m, ν(>C=O)			
(OC) <sub>4</sub> RePPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	2112m-st	2034st	2006sst	1987st-sst
	1168m, ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )	1035m, ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> ) <sup>d</sup>		

<sup>a</sup> CCl<sub>4</sub>. <sup>b</sup> n-Hexan. <sup>c</sup> CH<sub>3</sub>CN. <sup>d</sup> KBr.

Methylenprotonen führen durch zusätzliche  $^{31}\text{P}$ -Kopplung in den Spektren der siebengliedrigen Heterocyclen zu je einem Dublett von Triplets, in den genannten Edukten und dem Cyclooctanon hingegen wegen Kopplungskonstanten gleicher Grössenordnung zu einem Pseudoquartett.

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) zeigen die Liganden  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  und Komplexe  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re; } n = 1-6$ ), mit Ausnahme für  $n = 1$ , innerhalb der gleichen Serie keine merklichen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Signale. Bei den Verbindungen mit nur einer Methylengruppe ( $n = 1$ ) macht sich das einen  $-I$ -Effekt ausübende Chlor in einer Tieffeldverschiebung von  $\delta$  ca. 10 ppm bemerkbar. Vergleicht man die  $^{31}\text{P}$ -Daten der geradzahigen und ungeradzahigen Ringglieder in den Manganacycloalkanen einschliesslich deren CO-Einschiebungsprodukte miteinander, so stellt man ein Alternieren der Werte ab einer Ringgrösse von vier fest, wie dies auch bei anderen P-haltigen Heterocyclen der Übergangsmetalle [18,19] beobachtet wird. Innerhalb der geradzahigen und ungeradzahigen Glieder ist eine schrittweise Verschiebung der Signale nach tieferem Feld feststellbar. Bei den Rhenacycloalkanen weist der Vertreter mit  $n = 5$  eine ungewöhnliche Hochfeldverschiebung auf, für die eine Erklärung noch aussteht. Die Verbindung stimmt in den anderen spektroskopischen Daten mit der entsprechenden Manganverbindung weitgehend überein. Die Abhängigkeit der Lage des Signals vom Lösungsmittel wurde überprüft (vgl. Tab. 2). Eine gewisse Nivellierung der  $^{31}\text{P}$ -Werte bahnt sich vor allem bei den höhergliedrigen cyclischen Sulfinato-Komplexen beider Metalle an.

Eine Zuordnung der Signale in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Metallacycloheptane, dem Manganacyclooctanon und dem cyclischen Sulfinat des Rheniums lässt sich teilweise anhand der Kopplungskonstanten oder typischen chemischen Verschiebungen treffen (vgl. Tab. 3). Die durch diamagnetische Abschirmung hochfeldverschobenen Signale der metallbenachbarten C-Atome in den Metallacyclen  $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_5$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) fallen durch Einführung von CO oder  $\text{SO}_2$  nach tieferem Feld ab. Wenig unterschiedlich sind die Kopplungskonstanten  $^2J(\text{CP})$

TABELLE 2

VERGLEICHENDE ÜBERSICHT VON  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER PHOSPHANLIGANDEN  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ , DER KOMPLEXE  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  SOWIE DER HETEROCYCLEN  $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n$ ,  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}$  UND  $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re; } n = 1-6$ )

Verbindung	Chemische Verschiebungen $\delta$ (ppm)					
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}^a$	-9.6 [15]	-20.0 [15]	-17.5 [15]	-17.1 [6]	-16.3	-16.1
$\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}^a$	45.4 [6]	36.1 [6]	38.1 [6]	37.1 [6]	37.5	38.7
$(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n^a$	13.0 [5]	32.3 [6]	84.2 [6]	44.8 [6]	91.3	
$(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}^a$		82.5 [9]	44.6 [9]		46.9 <sup>b</sup>	
$(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2^a$		88.7 [9]	30.8 [9]	45.8 [9]		
$\text{Br}(\text{OC})_4\text{RePPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}^a$	1.9 [20]	-9.5 [6]	-6.3 [6]	-5.7 [6]	-5.7	-5.6
$(\text{OC})_4\text{RePPh}_2(\text{CH}_2)_n^a$		8.3 [6]	36.6 [6]	11.3 [6]	-5.2; -9.0 <sup>d</sup>	
$(\text{OC})_4\text{RePPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2^a$		34.3 [9]	-12.7 [9]	7.1 [9]	4.9 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup>  $\text{CHCl}_3$ , <sup>b</sup>  $\text{CCl}_4$ , <sup>c</sup>  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , <sup>d</sup>  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

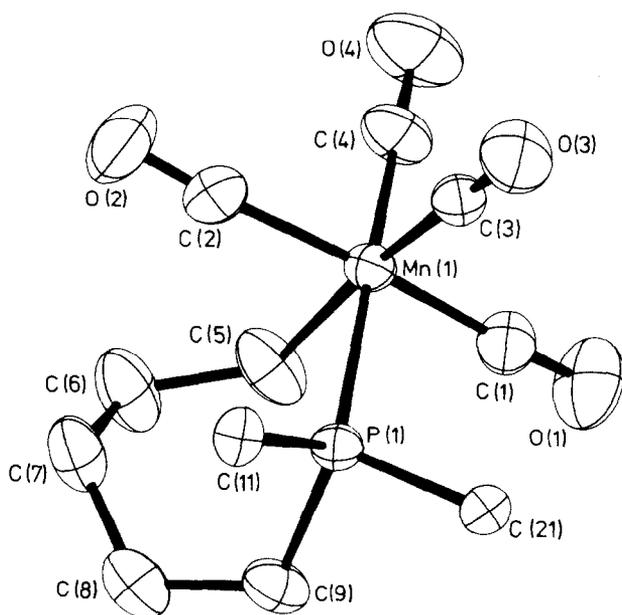


Fig. 1. ORTEP-Bild von  $(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_5$ . Zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen weggelassen.

TABELLE 3

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-SPEKTREN (IN  $CDCl_3$ ) DER HETEROCYCLEN  $(OC)_4MPPh_2(CH_2)_5$  ( $M = Mn, Re$ ),  $(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_5CO$  UND  $(OC)_4RePPh_2(CH_2)_5SO_2$

Verbindung	Chemische Verschiebungen $\delta$ (ppm)	Kopplungskonstanten $J$ (Hz)
$(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_5$	8.06 (d) PMnC	$^2J(CP)$ 13.8
	25.77 (d) PC	$^1J(CP)$ 23.8
	29.47 (d) PCC	$^2J(CP)$ 5.6
	22.21 (s) } PCCCCC	
	32.83 (s) }	
$(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_5CO$	23.62 (s) } PCCCCC	
	23.92 (s) }	
	29.61 (d) PC	$^1J(CP)$ 23.1
	30.91 (d) PCC	$^2J(CP)$ 14.5
	65.66 (d) PMnC(O)C	$^3J(CP)$ 2.7
$(OC)_4RePPh_2(CH_2)_5$	-1.15 (d) PReC	$^2J(CP)$ 9.1
	24.34 (d) PC	$^1J(CP)$ 29.7
	30.07 (d) PCC	$^2J(CP)$ 6.8
	22.64 (s) } PCCCCC	
	33.93 (s) }	
$(OC)_4RePPh_2(CH_2)_5SO_2$	22.53 (d) } PCCCC	$^2J(CP)$ oder $^3J(CP)$
	24.73 (d) }	2.0 bzw. 1.3
	23.72 (d) PC	$^1J(CP)$ 16.3
	21.03 (s) ReSCC	
	70.58 (s) ReSC	

und  $^3J(\text{CP})$  von  $(\text{OC})_4\text{RePPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2$ , so dass eine Zuordnung unmöglich wird.

Die Moleküle in den Kristallen von  $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_5$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) sind analog aufgebaut. In Fig. 1 ist die Abbildung des Heterocyclus mit Mangan wiedergegeben. Für beide nicht isotypen Verbindungen wurde eine identische Numerierung gewählt. Das Ringgerüst der Metallacycloheptane weist eine Wannenkonformation auf. Die Atome C(5), C(6), C(8) und C(9) bilden eine Ausgleichsebene, welche mit den Ebenen C(6), C(7), C(8) und M ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ), P, C(5), C(9) Interplanarwinkel von 53.8 (Mn), 53.5 (Re) bzw. 56.0 (Mn), 56.7° (Re) einschliessen. In guter Übereinstimmung befinden sich die Bindungsabstände mit denjenigen der fünf- [6] und sechsgliedrigen [7] Phosphamanganacycloalkane, unterscheiden sich aber signifikant von den niedrigeren drei- [5] und viergliedrigen [6] Homologen (vgl. Tab. 4 und 5), deren P-C-Distanzen deutlich kürzer sind, während der C-C-Abstand im Vierring  $(\text{OC})_4\text{RePPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  [6] mit ca. 168 pm ungewöhnlich lang ist. Eine Sonderstellung nimmt in jeder Hinsicht das Mangana-cyclopropan  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2$  [5] ein. Im Gegensatz zu den höhergliedrigen

TABELLE 4

ATOMABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) VON  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_5$  (I) UND  $(\text{OC})_4\text{RePPh}_2(\text{CH}_2)_5$  (II) (In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	I	II		I	II
M-P	232.8(2)	246.8(1)	C(1)-O(1)	113.0(9)	111.8(9)
M-C(1)	183.2(7)	199.3(7)	C(2)-O(2)	113.7(9)	112.7(7)
M-C(2)	183.9(7)	199.3(6)	C(3)-O(3)	114.7(6)	114.6(8)
M-C(3)	180.4(5)	195.4(6)	C(4)-O(4)	114.9(10)	115.7(8)
M-C(4)	179.3(7)	192.3(6)	C(5)-C(6)	152.0(12)	154.4(10)
M-C(5)	220.2(5)	227.8(6)	C(6)-C(7)	152.8(13)	151.3(9)
P-C(9)	182.8(6)	182.7(6)	C(7)-C(8)	153.6(9)	148.9(9)
P-C(11)	182.6(7)	181.8(5)	C(8)-C(9)	151.7(10)	153.5(10)
P-C(21)	183.2(5)	183.8(6)			
Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	I	II		I	II
P-M-C(1)	90.0(3)	92.5(2)	M-P-C(9)	116.4(2)	115.9(2)
P-M-C(2)	95.4(3)	90.8(2)	M-P-C(11)	119.2(2)	115.8(2)
P-M-C(3)	89.1(2)	91.7(2)	M-P-C(21)	112.5(2)	114.6(2)
P-M-C(4)	176.8(2)	173.5(2)	C(9)-P-C(11)	104.2(3)	106.0(3)
P-M-C(5)	86.9(2)	86.1(1)	C(9)-P-C(21)	101.2(3)	100.6(3)
C(1)-M-C(2)	165.7(3)	172.4(3)	C(11)-P-C(21)	100.8(3)	102.0(3)
C(1)-M-C(3)	95.9(3)	93.1(3)	M-C(1)-O(1)	174.5(7)	175.0(6)
C(1)-M-C(4)	87.8(4)	88.2(3)	M-C(2)-O(2)	174.8(8)	176.9(5)
C(1)-M-C(5)	80.5(3)	82.6(3)	M-C(3)-O(3)	179.3(7)	179.2(6)
C(2)-M-C(3)	97.4(3)	93.6(3)	M-C(4)-O(4)	178.7(7)	178.9(6)
C(2)-M-C(4)	86.3(4)	87.8(3)	M-C(5)-C(6)	121.0(5)	118.9(4)
C(2)-M-C(5)	86.6(3)	90.8(2)	C(5)-C(6)-C(7)	116.5(5)	117.4(5)
C(3)-M-C(4)	93.4(3)	94.8(3)	C(6)-C(7)-C(8)	115.3(7)	117.3(6)
C(3)-M-C(5)	174.6(3)	175.0(2)	C(7)-C(8)-C(9)	116.9(6)	118.4(5)
C(4)-M-C(5)	90.5(3)	87.6(2)	P-C(9)-C(8)	116.9(4)	118.3(4)

TABELLE 5

VERGLEICH DER BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND WINKEL (Grad) IN DEN HETEROCYCLLEN  $(OC)_4MPPh_2(CH_2)_n$  (M = Mn, Re;  $n = 1-5$ )

$n$	1 [5]	2 [6]	3 [6]	4 [7]	5	5
M	Mn	Re	Mn	Mn	Mn	Re
<i>Abstände</i>						
M-P	222	243	230	230	233	247
M-C	218	231	216	222	220	228
P-C	175	177	182	183	183	183
<i>Winkel</i>						
P-M-C	47	67	82	91	87	86
M-P-C	65	92	106	114	116	116
M-C-C		98	112	122	121	119
P-C-C		98	107	115	117	118
$CO_{ax}-M-CO_{ax}$	182	174	167	165	166	172
$CO_{äq}-M-CO_{äq}$	102	98	86	92	93	95

Ringen sind die *trans*-ständigen CO-Gruppen ( $CO_{ax}-Mn-CO_{ax}$ ) praktisch linear, während der Winkel  $CO_{äq}-Mn-CO_{äq}$  erheblich verkleinert ist. In der Verbindung  $(OC)_4RePPh_2CH_2CH_2$  ist dieser Trend noch deutlich erkennbar.

Im Gegensatz zu den Bindungslängen weichen die Winkel des Manganacyclopentans von denen des -hexans und -heptans ab. Da grössere Ringe mehr Flexibilität der Ringatome zulassen, sind die P-M-C-, M-P-C- und P-C-C-Winkel im Heterocyclus deutlich aufgeweitet (vgl. Tab. 5). Die Metallacycloheptane zeigen also mit den Hexanen grössere Ähnlichkeit als mit den Pentanen.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre in getrockneten (Na,  $LiAlH_4$ ,  $P_4O_{10}$ , Molekularsieb), frisch destillierten und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Schwefeldioxid wurde mit konz. Schwefelsäure und Molekularsieb getrocknet.

#### Darstellung der Phosphanliganden $Ph_2P(CH_2)_nCl$ ( $n = 5, 6$ )

Eine 0.5 molare Lösung von  $NaPPh_2$  in THF tropft man unter starkem Rühren innerhalb 5 h zu einer auf  $-40^\circ C$  gekühlten Mischung aus der sechsfachen molaren Menge an  $Cl(CH_2)_nCl$  und 100 ml Toluol. Anschliessend wird unter leichtem Erwärmen das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zum Rückstand gibt man 100 ml Toluol und 80 ml  $N_2$ -gesättigtes Wasser, trennt die organische Phase ab, trocknet diese über  $Na_2SO_4$  und entfernt das Solvens im Hochvakuum bei  $60^\circ C$ . Man nimmt das Öl im vierfachen Volumen heissen Cyclohexan auf, lässt abkühlen, filtriert (P3) und zieht das Solvens erneut im Hochvakuum ab. Das zähflüssige Öl erstarrt bei der Lagerung wachsartig.

(5-Chlorpentyl)diphenylphosphan. Einwaage 15.5 g (74.7 mmol)  $NaPPh_2$  und 63.22 g (448.2 mmol) 1,5-Dichlorpentan. Ausbeute 18.7 g (86.1%).  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.42–2.15 ppm (m,  $PCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ ); 3.47 ppm (t,  $^3J(HH)$  6

Hz;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.23–7.48 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). MS (70 eV):  $m/e = 255$  (100%,  $M - \text{Cl}$ ); 241 (2%,  $M - \text{Cl} - \text{CH}_2$ ); 213 (4%,  $M - \text{Cl} - 3\text{CH}_2$ ); 199 (15%,  $M - \text{Cl} - 4\text{CH}_2$ ); 185 (7%,  $M - \text{Cl} - 5\text{CH}_2$ ). (Gef.: C, 69.95; H, 7.07; Cl, 12.48; Molmasse massenspektrometr. (bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ), 290 (4%,  $M^+$ ).  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClP}$  ber.: C, 70.22; H, 6.93; Cl, 12.19%; Molmasse 290.77).

(6-Chlorhexyl)diphenylphosphan. Einwaage 10.4 g (49.9 mmol)  $\text{NaPPh}_2$  und 46.48 g (299.7 mmol) 1,6-Dichlorhexan. Ausbeute 13.8 g (90.6%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.14–2.20 ppm (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3.49 ppm (t,  $^3J(\text{HH})$  6 Hz;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.27–7.49 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). MS (70 eV):  $m/e = 269$  (62%,  $M - \text{Cl}$ ); 255 (2%,  $M - \text{Cl} - \text{CH}_2$ ); 241 (2%,  $M - \text{Cl} - 2\text{CH}_2$ ); 213 (2%,  $M - \text{Cl} - 4\text{CH}_2$ ); 199 (18%,  $M - \text{Cl} - 5\text{CH}_2$ ); 185 (6%,  $M - \text{Cl} - 6\text{CH}_2$ ). (Gef.: C, 70.84; H, 7.48; Cl, 11.88; Molmasse massenspektrometr. (bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ), 304 (2%,  $M^+$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClP}$  ber.: C, 70.93; H, 7.27; Cl, 11.63%; Molmasse 304.80).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphankomplexe  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  ( $M = \text{Mn, Re}$ ;  $n = 5, 6$ )*

Äquimolare Mengen von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  ( $n = 5, 6$ ) und  $\text{BrM}(\text{CO})_5$  gelöst in Cyclohexan werden bei 60 ( $M = \text{Mn}$ ) bzw. 80°C ( $M = \text{Re}$ ) umgesetzt. Nach beendeter Gasentwicklung hält man die Temperatur noch 1 h aufrecht, dekantiert die abgekühlte, klare Lösung ab und entfernt das Solvens im Hochvakuum. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus heissem n-Hexan erhält man kristallines  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ .

*Bromo(tetracarboxyl)[(5-chlorpentyl)diphenylphosphan]mangan.* Einwaage 3.23 g (11.1 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  in 10 ml Cyclohexan und 3.05 g (11.1 mmol)  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  in 350 ml Cyclohexan. Ausbeute 5.75 g (96.4%). Schmp. 68°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.26–1.68 ppm (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.67 ppm (q,  $^2J(\text{HP}) \approx ^3J(\text{HH})$  8 Hz;  $\text{PCH}_2$ ); 3.42 ppm (t,  $^3J(\text{HH})$  6.0 Hz;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.51–7.67 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). (Gef.: C, 47.11; H, 4.01; Mn, 9.84; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ), 538.  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrClMnO}_4\text{P}$  ber.: C, 46.91; H, 3.75; Mn, 10.22%; Molmasse 537.66).

*Bromo(tetracarboxyl)[(6-chlorhexyl)diphenylphosphan]mangan.* Einwaage 2.92 g (9.6 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$  in 10 ml Cyclohexan und 2.63 g (9.6 mmol)  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  in 310 ml Cyclohexan. Ausbeute 4.4 g (83.0%). Schmp. 59°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.10–1.84 ppm (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.66 ppm (q,  $^2J(\text{HP}) \approx ^3J(\text{HH})$  8 Hz;  $\text{PCH}_2$ ); 3.45 ppm (t,  $^3J(\text{HH})$  6.0 Hz;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.51–7.66 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). (Gef.: C, 48.16; H, 4.27; Mn, 10.18; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ), 552.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrClMnO}_4\text{P}$  ber.: C, 47.90; H, 4.01; Mn 9.96%; Molmasse 551.68).

*Bromo(tetracarboxyl)[(5-chlorpentyl)diphenylphosphan]rhenium.* Einwaage 6.80 g (23.4 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  in 23 ml Cyclohexan und 9.50 g (23.4 mmol)  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  in 1.2 l Cyclohexan. Ausbeute 13.58 g (86.8%). Schmp. 71°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.10–1.86 ppm (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.66 ppm (q,  $^2J(\text{HP}) \approx ^3J(\text{HH})$  8 Hz;  $\text{PCH}_2$ ); 3.43 ppm (t,  $^3J(\text{HH})$  6.0 Hz;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.46–7.76 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). (Gef.: C, 38.34; H, 2.74; Re, 27.46; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Br}$  und  $^{187}\text{Re}$ ), 670.  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrClO}_4\text{PRe}$  ber.: C, 37.71; H, 3.01; Re, 27.84%; Molmasse 668.92).

*Bromo(tetracarboxyl)[(6-chlorhexyl)diphenylphosphan]rhenium.* Einwaage 1.76 g (5.8 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$  in 5 ml Cyclohexan und 2.35 g (5.8 mmol)  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  in 280 ml Cyclohexan. Ausbeute 2.88 g (72.8%). Schmp. 67°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

1.10–1.85 ppm (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.69 ppm (q,  ${}^2J(\text{HP}) \approx {}^3J(\text{HH})$  8 Hz;  $\text{PCH}_2$ ); 3.46 ppm (t,  ${}^3J(\text{HH})$  6.2 Hz;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.35–7.73 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). (Gef.: C, 38.76; H, 3.61; Re, 26.95; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf  ${}^{35}\text{Cl}$ ,  ${}^{81}\text{Br}$  und  ${}^{187}\text{Re}$ ), 684.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrClO}_4\text{PRe}$  ber.: C, 38.69; H, 3.25; Re, 27.27%; Molmasse 682.95).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphametallacycloalkane  $(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n$  ( $M = \text{Mn}$ :  $n = 5, 6$ ;  $M = \text{Re}$ :  $n = 5$ )*

Zur vierzigfachen molaren Menge an lproz. Natriumamalgam gibt man bei  $15^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  in THF. Nach vollständiger Halogenidabspaltung (IR-spektroskopische Kontrolle) wird das Solvens im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit 50 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexanlösungen werden im Vakuum abgezogen. Anschliessend wird der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert.

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacycloheptan.* Einwaage 2.85 g (5.3 mmol)  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  und 487 g lproz. Natriumamalgam in 550 ml THF; Reaktionsdauer 23 h. Ausbeute 330 mg (14.7%). Schmp.  $76^\circ\text{C}$ .  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.05–2.28 ppm (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.73 ppm (dt,  ${}^2J(\text{HP})$  9.7 Hz,  ${}^3J(\text{HH})$  7.9 Hz;  $\text{PCH}_2$ ); 7.37–7.59 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). MS (70 eV):  $m/e = 394$  (4%,  $M - \text{CO}$ ); 366 (8%,  $M - 2\text{CO}$ ); 338 (16%,  $M - 3\text{CO}$ ); 310 (100%,  $M - 4\text{CO}$ ); 282 (18%,  $M - 4\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_4$ ); 254 (50%,  $M - 4\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$ ); 240 (8%,  $M - 4\text{CO} - \text{C}_5\text{H}_{10}$ ). (Gef.: C, 62.45; H, 5.41; Mn, 12.63; Molmasse massenspektrometr. 422 (4%,  $M^+$ ).  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 59.73; H, 4.77; Mn, 13.00%; Molmasse 422.30).

\* *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclooctan.* Einwaage 950 mg (1.72 mmol)  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$  und 158 g lproz. Natriumamalgam in 270 ml THF; Reaktionsdauer 23 h. Ausbeute < 1%.

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacycloheptan.* Einwaage 1.45 g (2.2 mmol)  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{RePPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  und 200 g lproz. Natriumamalgam in 180 ml THF; Reaktionsdauer 25 h. Ausbeute 169 mg (14.1%). Schmp.  $102^\circ\text{C}$ .  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.06–2.37 ppm (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.87 ppm (dt,  ${}^2J(\text{HP})$  9.5 Hz,  ${}^3J(\text{HH})$  6.5 Hz;  $\text{PCH}_2$ ); 7.36–7.67 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). MS (70 eV; bez. auf  ${}^{187}\text{Re}$ ):  $m/e = 524$  (12%,  $M - \text{C}_2\text{H}_6$ ); 496 (52%,  $M - \text{C}_4\text{H}_{10}$ ); 484 (100%,  $M - \text{C}_5\text{H}_{10}$ ); 456 (68%,  $M - \text{C}_5\text{H}_{10} - \text{CO}$ ); 428 (55%,  $M - \text{C}_5\text{H}_{10} - 2\text{CO}$ ); 372 (29%,  $M - \text{C}_5\text{H}_{10} - 4\text{CO}$ ). (Gef.: C, 45.99; H, 3.97; Re, 33.91; Molmasse massenspektrometr. (bez. auf  ${}^{187}\text{Re}$ ), 554 (19%,  $M^+$ ).  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{PRe}$  ber.: C, 45.56; H, 3.64; Re, 33.64%; Molmasse 553.57).

*Insertionsversuche mit CO und  $\text{SO}_2$*

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-mangana-3-cyclooctanon.* Eine Lösung von 367 mg (0.87 mmol)  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_5$  in 60 ml n-Hexan wird in einem 1 l Hochdruck-Rollautoklaven unter einem CO-Druck von 200 bar 24 h bei  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen und Öffnen des Autoklaven erhält man in n-Hexan unlösliches, farbloses, analysenreines  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ . Ausbeute 405 mg (98.7%). Zers.-P.  $98^\circ\text{C}$ .  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.84–1.66 ppm (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.34 ppm (q,  ${}^2J(\text{HP}) \approx {}^3J(\text{HH})$  8 Hz;  $\text{PCH}_2$ ); 3.0 ppm (t,  ${}^3J(\text{HH})$  5.8 Hz;  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ); 7.37–7.72 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). MS (70 eV):  $m/e = 422$

TABELLE 6

KRISTALL- UND MESSDATEN VON  $(OC)_4Mn\overline{PPh}_2(\overline{CH}_2)_5$ , (I) UND  $(OC)_4Re\overline{PPh}_2(\overline{CH}_2)_5$ , (II)

	I	II
Formel	$C_{21}H_{20}MnO_4P$	$C_{21}H_{20}O_4PRe$
Molmasse	422.30	553.57
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten: <i>a</i>	912.4(2) pm	967.3(3) pm
<i>b</i>	971.8(2) pm	1022.0(3) pm
<i>c</i>	1313.0(2) pm	1047.2(3) pm
$\alpha$	75.07(3)°	99.55(4)°
$\beta$	108.80(3)°	90.64(4)°
$\gamma$	111.79(3)°	94.60(3)°
Zellvolumen <i>V</i>	$1010.6 \times 10^6 \text{ pm}^3$	$1017.2 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte <i>d</i> <sub>ber.</sub>	1.389 g/cm <sup>3</sup>	1.807 g/cm <sup>3</sup>
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	2
Gesamtzahl der Reflexe	4060	5690
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3803	5387
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	3067	4479
Verfeinerte Parameter	244	244
Strahlung (Graphitmonochromator)	Cu- $K_\alpha$	Mo- $K_\alpha$
Messbereich $\theta_{\max}$	70	29
Scan	$\omega/\theta$	$\omega/\theta$
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
<i>R</i>	0.066	0.032
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.078	0.033

(5%, *M* – CO); 394 (10%, *M* – 2CO); 366 (11%, *M* – 3CO); 338 (21%, *M* – 4CO); 310 (100%, *M* – 5CO); 282 (17%, *M* – 5CO – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 254 (60%, *M* – 5CO – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>); 240 (25%, *M* – 5CO – C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>). (Gef.: C, 58.55; H, 4.65; Mn, 12.04. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>MnO<sub>5</sub>P ber.: C, 58.68; H, 4.48; Mn, 12.20%; Molmasse 450.31).

*2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ<sup>6</sup>-thia-3-phospha-2-rhenacyclooctan-S,S-dioxid.* Man lässt auf 787 mg (1.42 mmol)  $(OC)_4Re\overline{PPh}_2(\overline{CH}_2)_5$  innerhalb 1 h bei –40°C flüssiges SO<sub>2</sub> einwirken. Nach dem Abdampfen von SO<sub>2</sub> wird mit n-Hexan gewaschen, wobei farbloses, in n-Hexan unlösliches  $(OC)_4Re\overline{PPh}_2(\overline{CH}_2)_5SO_2$  analysenrein zurückbleibt. Ausbeute 869 mg (99.1%). Zers.-P. 157°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.44–1.87 ppm (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.0–2.4 ppm (m, PCH<sub>2</sub>); 3.10 ppm (t, <sup>3</sup>J(HH) 7 Hz; CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>); 7.43–7.71 ppm (m, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). (Gef.: C, 40.62; H, 3.08; S, 5.32; Re, 29.73; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf <sup>187</sup>Re), 618. C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>PRoS ber.: C, 40.83; H, 3.26; S, 5.19; Re, 30.15%; Molmasse 617.63).

#### Kristallstrukturen von I und II \*

Kristalle von  $(OC)_4M\overline{PPh}_2(\overline{CH}_2)_5$ , *M* = Mn (I), Re (II) wurden aus n-Hexan bei –30°C erhalten und auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius

\* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum für Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51091, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 7

LAGEPARAMETER UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER ATOME VON  $(OC)_4MnPh_2(CH_2)_5$  (I) UND  $(OC)_4RePh_2(CH_2)_5$  (II) (Standardabweichungen in Klammern). DIE TEMPERATURPARAMETER DER ANISOTROP VERFEINERTEN ATOME ENTSPRECHEN DER FORMEL  $4/3 [B_{11}a^*2 + B_{22}b^*2 + B_{33}c^*2 + B_{12}a^*b^*(\cos\gamma) + B_{13}a^*c^*(\cos\beta) + B_{23}b^*c^*(\cos\alpha)]$

Atome	Verbindung I			Verbindung II				
	x	y	z	B	x	y	z	B
Mn/Re	0.2012(1)	0.44980(9)	0.23086(7)	7.42(2)	0.04638(2)	0.17498(2)	0.24188(2)	3.758(4)
P	0.3354(2)	0.2712(2)	0.2799(1)	2.34(3)	0.2640(1)	0.3101(1)	0.3166(1)	3.63(2)
O(1)	0.2171(7)	0.4432(6)	0.4606(4)	5.7(2)	-0.0423(7)	0.1420(5)	0.5199(5)	8.7(1)
O(2)	0.2375(7)	0.5529(7)	0.0040(4)	6.0(2)	0.0850(6)	0.2274(5)	-0.0411(4)	6.6(1)
O(3)	-0.1134(6)	0.2087(6)	0.1856(4)	4.8(1)	0.1965(5)	-0.0850(4)	0.1977(5)	6.5(1)
O(4)	0.0458(6)	0.6842(6)	0.1811(6)	6.7(2)	-0.2412(5)	0.0377(6)	0.1510(7)	8.6(2)
C(1)	0.2118(7)	0.4388(7)	0.3743(5)	3.4(2)	-0.0042(7)	0.1536(6)	0.4217(6)	5.7(1)
C(2)	0.2262(8)	0.5081(7)	0.0910(5)	3.8(2)	0.0749(6)	0.2097(6)	0.0619(5)	4.5(1)
C(3)	0.0092(7)	0.3022(7)	0.2027(5)	2.9(1)	0.1414(6)	0.0114(6)	0.2131(6)	4.7(1)
C(4)	0.1060(7)	0.5925(7)	0.1993(6)	3.8(2)	-0.1326(7)	0.0886(6)	0.1840(7)	5.7(1)
C(5)	0.4430(8)	0.6155(7)	0.2791(6)	4.3(2)	-0.0594(6)	0.3674(6)	0.2939(6)	5.0(1)
C(6)	0.5657(8)	0.6645(8)	0.2110(7)	4.9(2)	-0.0362(6)	0.4760(6)	0.2082(6)	5.2(1)
C(7)	0.6033(8)	0.5396(7)	0.1835(6)	4.2(2)	0.1121(6)	0.5243(6)	0.1858(6)	4.9(1)
C(8)	0.6688(8)	0.4339(8)	0.2820(6)	4.4(2)	0.2012(7)	0.5791(5)	0.3023(7)	5.6(2)
C(9)	0.5518(7)	0.3323(7)	0.3505(6)	3.5(2)	0.2458(7)	0.4827(6)	0.3899(6)	4.8(1)
C(11)	0.3265(7)	0.1727(6)	0.1758(4)	2.5(1)	0.3967(5)	0.3165(5)	0.1957(5)	3.8(1)
C(12)	0.2112(7)	0.1755(7)	0.0753(5)	3.2(1)	0.4101(6)	0.2074(6)	0.1007(5)	4.6(1)
C(13)	0.2027(8)	0.0924(8)	-0.0003(5)	4.2(2)	0.5167(7)	0.2063(7)	0.0146(6)	5.6(1)
C(14)	0.3059(9)	0.0100(8)	0.0234(6)	4.9(2)	0.6111(7)	0.3140(8)	0.0203(6)	6.2(2)
C(15)	0.4226(9)	0.0110(8)	0.1218(6)	5.4(2)	0.5990(7)	0.4246(7)	0.1116(8)	6.6(2)
C(16)	0.4312(8)	0.0914(8)	0.1982(6)	4.4(2)	0.4931(6)	0.4261(6)	0.2017(6)	5.3(1)
C(21)	0.2546(6)	0.1128(6)	0.3792(4)	2.7(1)	0.3580(6)	0.2524(5)	0.4474(5)	4.3(1)
C(22)	0.1462(9)	-0.0215(8)	0.3487(5)	4.1(2)	0.4854(6)	0.2039(6)	0.4306(6)	5.1(1)
C(23)	0.085(1)	-0.1412(9)	0.4251(7)	5.1(2)	0.5540(7)	0.1618(7)	0.5328(7)	6.3(2)
C(24)	0.1325(9)	-0.1237(9)	0.5331(6)	5.0(2)	0.4912(9)	0.1681(7)	0.6503(6)	7.0(2)
C(25)	0.2366(8)	0.0096(8)	0.5653(5)	4.5(2)	0.3662(9)	0.2162(8)	0.6680(6)	7.1(2)
C(26)	0.3010(8)	0.1278(8)	0.4887(5)	3.9(2)	0.2959(8)	0.2597(7)	0.5674(6)	6.0(2)

vermessen. Tabelle 6 enthält die wichtigsten Kristalldaten, Messbedingungen und das Ergebnis der Verfeinerungen. Für die Kristallstrukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  angenommen, die sich im Verlauf der Rechnungen [21] bestätigte. Beide Strukturen wurden mit MULTAN [22] gelöst. Eine Verfeinerung der Strukturmodelle mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen Gütefaktor von 0.101 (I) bzw. 0.05 (II), unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserten sich die Werte auf 0.076 bzw. 0.035. Bei Einbeziehung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich schliesslich der endgültige *R*-Wert von 0.066 bzw. 0.032. Die Lageparameter und Temperaturfaktoren beider Verbindungen finden sich in Tab. 7.

#### *IR-, NMR-, Massenspektren und Mikroelementaranalysen*

IR-Spektren: Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer (5 $\mu$ m-Bereich) und FT-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c.  $^1\text{H}$  (int. Standard TMS)- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D<sub>2</sub>O; Messfrequenz 32.39 MHz)-NMR-Spektren: Bruker WP 80.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (int. Standard TMS)-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Messfrequenz 20.115 MHz) und Bruker WM 400 (Messfrequenz 100.164 MHz). Massenspektren: Varian MAT 711 A. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektralphotometer (Metallbestimmungen), Modell 4000 der Fa. Perkin-Elmer.

#### **Dank**

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft, der Schering AG und der DEGUSSA sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte für die Röntgenstrukturanalyse.

#### **Literatur**

- 1 E. Lindner, E. Schauss, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber., im Druck.
- 2 G. Wilke, Pure Appl. Chem., 50 (1978) 677.
- 3 R.J. Puddephatt, Comments Inorg. Chem., 2 (1982) 69.
- 4 C. Masters, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979) 61.
- 5 E. Lindner, K.A. Starz, H.-J. Eberle und W. Hiller, Chem. Ber., 116 (1983) 1209.
- 6 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber., 114 (1981) 2465.
- 7 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber., 114 (1981) 3855.
- 8 E. Lindner und A. Brösamle, Chem. Ber., 117 (1984) 2730.
- 9 E. Lindner und G. Funk, J. Organomet. Chem., 216 (1981) 393.
- 10 E. Lindner und G. von Au, J. Organomet. Chem., 202 (1980) 163; E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber., 114(1981) 413.
- 11 J.X. McDermott, J.F. White und G.M. Whitesides, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 4451.
- 12 J.X. McDermott, M.E. Wilson und G.M. Whitesides, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 6529.
- 13 P. Binger, J. McMeeking und U. Schuchardt, Chem. Ber., 113 (1980) 2372; B. Cetinkaya, P. Binger und C. Krüger, *ibid.*, 115 (1982) 3414; H.M. Büch, P. Binger, R. Benn, C. Krüger und A. Ruffińska, Angew. Chem., 95 (1983) 814; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 774; H.M. Büch und C. Krüger, Acta Crystallogr. C, 40 (1984) 28.
- 14 S.O. Grim und R.C. Barth, J. Organomet. Chem., 94 (1975) 327.
- 15 R.D. Rieke, T.-J. Li, T.P. Burns und S.T. Uhm, J. Org. Chem., 46 (1981) 4323.

- 16 S.S. Moore, R. DiCosimo, A.F. Sowinski und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 948.
- 17 A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 31.
- 18 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 19 H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) C49.
- 20 F. Zinsser, Dissertation, Univ. Tübingen 1984.
- 21 Structure Determination Package (SDP) von B.A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840, U.S.A. und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- 22 Multan 82, P. Main et al., Department of Physics, University of York, York England.