

Tabelle 1. Acylsulfenyliodide 2 durch Umsetzung der Phenylquecksilber-Derivate 1 mit Iod.

Verb.	R	Ausb. [%]	Fp [°C] [a]	IR [cm ⁻¹] v(C=O) [b]
2a	C ₆ H ₅	72	45–46	1667
2b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	79	40	1650
2c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	73	32	1648
2d	4-CIC ₆ H ₄	64	48	1678

[a] Zersetzung. [b] KBr.

säure reagiert 2b zum unsymmetrischen 4-Methylbenzoyl(thiobenzoyl)disulfid^[5a] in fast quantitativer Ausbeute.

Die Acylsulfenyliodide 2 sind sowohl als Feststoffe als auch in Lösung (Methanol oder n-Hexan) für einige Stunden bei Raumtemperatur stabil; sie zerfallen jedoch schon unterhalb von 50 °C oder bei Bestrahlung mit Sonnenlicht unter Freisetzung von Iod.

Arbeitsvorschrift

2b: Zu einer Suspension von 0.21 g (0.5 mmol) 1b^[5b] in 30 mL Methanol wurden 5 mL einer 0.1N I₂-Lösung in CHCl₃ gegeben; die purpurne Lösung färbte sich sofort gelb; sie wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann bei –60 °C 1 h stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren des weißen Niederschlags (PhHgI) wurde das Solvens unter verminderter Druck abgezogen. Kristallisation des festen Rückstands aus 40 mL n-Hexan (–60 °C) ergab 0.11 g 2b (79%) als gelben mikrokristallinen Feststoff.

Eingegangen am 6. Mai 1981 [Z 982]

- [1] a) H. Frankel-Conrat, *J. Biol. Chem.* 217 (1955) 373; b) J. P. Danehy in A. Senning: *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1971, S. 327.
- [2] J. P. Danehy, B. T. Doherty, C. P. Egan, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2525.
- [3] H. Reinboldt, E. Motzkus, *Chem. Ber.* 72B (1939) 657.
- [4] 1973 wurde über die Isolierung eines Penicillin-Derivats, das eine Si-Gruppe enthält, berichtet: L. Field, J. E. White, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 70 (1973) 328; *Int. J. Sulfur Chem.* 8 (1976) 539, zit. Lit.
- [5] a) S. Kato, H. Watarai, T. Katada, M. Mizuta, K. Miyagawa, M. Ishida, *Synthesis* 1981, 370; b) S. Kato, E. Hattori, H. Sato, M. Ishida, M. Mizuta, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 783.

Mangan-Komplexe mit „end-on“- und spirocyclisch-gebundenen σ³,λ⁵-Phosphazene-Liganden**

Von Otto J. Scherer*, Jürgen Kerth,
Barbara K. Balbach und Manfred L. Ziegler

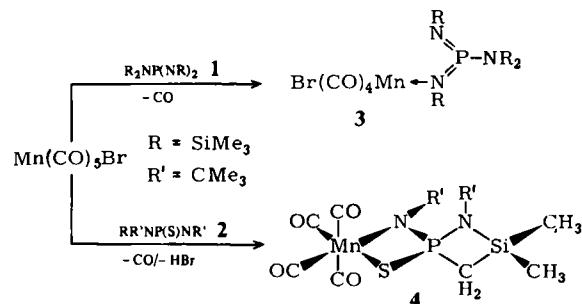
Die Komplexchemie der σ³,λ⁵-Phosphazene A [Aminobis(imino)phosphorane] und B [Amino(imino)thiophos-



[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, J. Kerth
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern
Prof. Dr. M. L. Ziegler, B. K. Balbach
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg I
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

phorane] blieb bisher auf zwei Reaktionstypen beschränkt.

Während das Doppelylid A mit z. B. TiCl₄^[1] oder (C₃H₅)₂Pd^[2] Übergangsmetall-Chelatkomplexe mit dem beim Platin auf anderem Wege^[3] synthetisierten L_xM(NR)₂PR'R"-Vierringgerüst ergibt, führt die Umsetzung von B mit (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) zu „side-on“-Koordination der P=S-Gruppe^[4]. Wir fanden jetzt, daß Mn(CO)₅Br mit R₂N=P(=NR)₂ 1 den Komplex 3 bildet, der einen „end-on“-gebundenen σ³,λ⁵-Phosphazene-Liganden enthält, mit RR'N=P(S)=NR' 2 hingegen die Phosphor-Spiroverbindung 4, deren Ringgerüst aus zwei Vierringen mit jeweils vier verschiedenen Elementen besteht.



3 lässt sich aus Hexan als permanganatfarbene, extrem luftröhrliche Kristalle isolieren, die in Ether, Benzol, n-Hexan und Dichlormethan sehr gut löslich sind. In Lösung zeigt 3 dynamisches Verhalten: Der bei Raumtemperatur in bezug auf die NMR-Zeitskala rasche intramolekulare Platzwechsel des Br(CO)₄Mn-Restes von einer zur anderen Iminogruppe wird bei tiefen Temperaturen meßbar verlangsamt ($\Delta G_c^+ = 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[6]. Erwärmt man 3 und Ph₃P (Molverhältnis 1:2) in n-Hexan 2.5 h auf 40 °C, so entstehen mit hoher Ausbeute unkoordiniertes Doppelylid 1 sowie ein Gemisch aus fac-Mn(CO)₃(PPh₃)₂Br [ca. 80%; ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, –50 °C): $\delta = 35.2(\text{s})$] und mer-Mn(CO)₃-ce-(PPh₃)₂Br [ca. 20%; ³¹P-NMR: $\delta = 54.5(\text{s})$].

4 bildet aus Ether gelbbraune, wenig luftröhrliche Kristalle, die in CH₂Cl₂ und CH₃CN gut, in Ether und Benzol mäßig und in n-Hexan schwer löslich sind. Die NMR-Daten (z. B. findet man im ¹³C{¹H}-Spektrum von 4 für die CO-Gruppen die zu erwarten vier Singulets) sowie die Röntgen-Strukturanalyse bestätigen die tetraedrische Umgebung des P-Atoms. Der Winkel zwischen Ebene S—P—N(1) und Ebene C—P—N(2) beträgt 92.9°. Im Gegensatz zu dem das Si-Atom enthaltenden planaren Vierring ist der andere Ring geknickt (Winkel zwischen den Ebenen S—Mn—N(1) und S—P—N(1) = 20.8°).

Eingegangen am 28. Juli,
in geänderter Fassung am 29. Oktober 1981 [Z 998]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 169–174

- [1] E. Niecke, R. Kröher, S. Pohl, *Angew. Chem.* 89 (1977) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 864.
- [2] W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
- [3] O. J. Scherer, A. Nahrstedt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 234.
- [4] O. J. Scherer, H. Jungmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 953.
- [5] ¹H-NMR [C,D,CD₃; –60 °C: $\delta = 0.45$ (s, 18H), 0.22 (s, 9H), –0.17 (s, 9H); 20 °C: $\delta = 0.45$ (s, 18H), 0.24 (s, 18H)], ³¹P{¹H}-NMR [C,D,CD₃; –60 °C sowie 20 °C: $\delta = -1.6$ (s)], ¹³C{¹H}-NMR [C,D,CD₃; –60 °C: $\delta_{\text{CO}} = 227$ (s); das Auftreten eines einzigen CO-Signals ist ein Hinweis auf trans-Konfiguration bei 3]. IR [n-Hexan; Metalcarbonyl-Bereich: $\nu = 2030$ (s), 1935 (vs), 1904 (w) cm⁻¹].