

Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphinsulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, IX<sup>1)</sup>

## Über Reaktionen an der SH-Gruppe von Pentacarbonyl-(mercaptodimethylphosphin)chrom(0)

Ekkehard Lindner\* und Werner P. Meier

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 11. Februar 1976

Die acide SH-Gruppe im Komplex  $(OC)_5CrP(CH_3)_2SH$  (1) läßt sich mit  $CH_2N_2$  zu 2 methylieren. Das Anion in **3a, b** erhält man durch Einwirkung von  $N(C_2H_5)_3$  oder Natrium auf 1. Aus **3a** und  $(OC)_5CrTHF$  entsteht das zweikernige, über Phosphor und Schwefel verbrückte Dichromat-Anion in **5**. Die IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen **2, 3a, b** und **5** sowie ein Zusammenhang zwischen den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren und  $\nu(P-S)$  werden diskutiert.

### The Behavior of Mono- and Diorganylphosphine Sulfides towards Metal Carbonyl Systems, IX<sup>1)</sup> Reactions with the SH Group of Pentacarbonyl(mercaptodimethylphosphine)chromium(0)

The acidic SH group in the complex  $(OC)_5CrP(CH_3)_2SH$  (1) can be methylated with  $CH_2N_2$  to give **2**. The anion in **3a, b** is obtained by reaction of  $N(C_2H_5)_3$  or sodium with 1. The binuclear *via* phosphorus and sulfur linked dichromate anion in **5** results from **3a** and  $(OC)_5CrTHF$ . The i. r., <sup>1</sup>H, and <sup>31</sup>P n. m. r. spectra of the new prepared compounds **2, 3a, b**, and **5** as well as a correlation between the <sup>31</sup>P n. m. r. spectra and  $\nu(P-S)$  are discussed.

Die im Falle von  $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$  im freien Zustand unbekannte thiophosphinige Säure  $R_2PSH$  läßt sich komplexgebunden an verschiedene Metallcarbonyl-systeme des Mangans<sup>2,3)</sup>, Rheniums<sup>4)</sup>, Chroms, Molybdäns und Wolframs<sup>5)</sup> als Umlagerungsprodukt der entsprechenden Phosphinsulfid-Komplexe stabilisieren. Für die beabsichtigten Untersuchungen über das Verhalten von Liganden mit funktionellen Gruppen, welche an Metallcarbonylsysteme gebunden sind, schien die Verbindung **1** besonders geeignet, weil sie sich nicht nur IR-, Raman-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch<sup>5)</sup>, sondern auch röntgenographisch<sup>1)</sup> gut untersuchen ließ. Auf Grund der aciden Eigenschaften des SH-Protons sollten Veresterung und Salzbildung glatt verlaufen, zumal **1** ähnlich stabil ist wie Amino- und Halogeno(phosphin)metallcarbonyl-

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: W. P. Meier, J. Strähle und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem., im Erscheinen.

<sup>2)</sup> E. Lindner und H. Dreher, Angew. Chem. 87, 447 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 416 (1975).

<sup>3)</sup> E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. 104, 331 (1976).

<sup>4)</sup> E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. 114, C 23 (1976).

<sup>5)</sup> E. Lindner und W. P. Meier, J. Organomet. Chem. 114, 67 (1976).

Komplexe, welche gezielte Reaktionen an der funktionellen Gruppe unter Erhaltung des Grundgerüsts zulassen<sup>6-10</sup>.

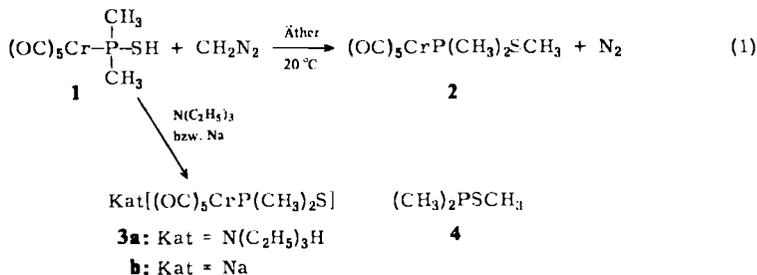
Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß die Manganverbindung  $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$  mit Diazomethan zur Methylverbindung  $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SCH_3$  umgesetzt werden kann<sup>3,11</sup>. Mit tertiären Aminen entsteht jedoch nicht das entsprechende Säureanion  $[(OC)_4BrMnP(CH_3)_2S]^-$ , sondern unter HBr-Abspaltung ein neuartiges heterocyclisches Sechsringsystem  $[-(OC)_4MnP(CH_3)_2S-]_2$  mit der Elementfolge Mn-P-S-Mn<sup>12</sup>. Analoge Komplexe mit alternierenden Mn-C-S-Mn-Bindungen waren schon früher durch Einwirkung von Thiobenzoylchlorid auf  $Na[Mn(CO)_5]$  gefunden worden<sup>13</sup>.

Auf anderem Reaktionswege wurde zwar bereits das Anion  $[(OC)_5WP(CH_3)_2S]^-$  zugänglich gemacht<sup>10</sup>, gleichartige Versuche zur Darstellung von  $[(OC)_5MoP(CH_3)_2S]^-$  schlugen jedoch fehl<sup>9</sup>.

Die  $\sigma$ -Donorfähigkeit des Schwefels im Komplex **1** eröffnet prinzipiell die Möglichkeit zur Reaktion mit metallorganischen Lewis-Säuren und damit zum Aufbau mehrkerniger Carbonyl-Komplexe.

## Resultate und Diskussion

Die Methylierung von **1** mit  $CH_2N_2$  führt in ätherischer Lösung nahezu quantitativ zu **2**. Der jetzt koordiniert vorliegende Ligand **4** wurde in freier Form erstmals von *Seel* und *Velleman*<sup>14</sup> aus  $(CH_3)_2PCl$  und  $NaSCH_3$  erhalten und spektroskopisch untersucht. Somit läßt sich die koordinierte und die freie Form in ihren Eigenschaften vergleichen.



Ohne Schwierigkeiten verläuft auch die Umsetzung von **1** mit  $N(C_2H_5)_3$  in THF zu **3a**. Das Anion  $[(OC)_5CrP(CH_3)_2S]^-$  erhält man sogar durch Reaktion einer Lösung von **1** mit stöchiometrischen Mengen von elementarem Natrium unter Wasserstoffentwicklung ( $\rightarrow$ **3b**). Bis 20°C kristallisiert **3b**, wie sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch zeigen läßt, selbst im Hochvakuum mit einem Molekül THF, welches oberhalb dieser Temperatur abgespalten wird.

<sup>6</sup>) G. Johansen, O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. **108**, 1259 (1975).

<sup>7</sup>) C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3572 (1972).

<sup>8</sup>) C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, J. Organomet. Chem. **43**, 343 (1972).

<sup>9</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).

<sup>10</sup>) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 3574 (1972).

<sup>11</sup>) E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. **55**, 347 (1973).

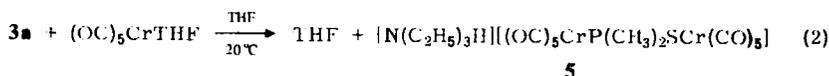
<sup>12</sup>) E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. **105**, 85 (1976).

<sup>13</sup>) E. Lindner, H. Weber und H.-G. Karmann, J. Organomet. Chem. **17**, 303 (1969).

<sup>14</sup>) F. Seel und K.-D. Velleman, Chem. Ber. **105**, 406 (1972).

Die farblosen bis schwach gelben Säurederivate **2** und **3a, b** sind gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit empfindlich, unter Stickstoff jedoch unzersetzt haltbar. In Wasser werden **3a, b** hydrolysiert.

Das in **3a, b** vorliegende Anion  $[(OC)_5CrP(CH_3)_2S]^-$  sollte mit koordinativ ungesättigten  $Cr(CO)_5$ -Gruppen reagieren und somit die Möglichkeit zum Aufbau mehrkerniger Komplexe eröffnen. Im Gegensatz zu **1** führt die Umsetzung von **3a** mit der auf photochemischem Wege dargestellten THF-stabilisierten Lewis-Säure  $(OC)_5CrTHF$ <sup>15)</sup> tatsächlich in guter Ausbeute gemäß (2) zu dem zweikernigen gelben Salz **5**. Unter Stickstoff ist **5** beständig, gegenüber Luftsauerstoff jedoch ungleich empfindlicher als **2** und **3a, b**. Die osmometrische Molekülmasse-Bestimmung in THF beweist den dimeren Bau und zugleich die in diesem Lösungsmittel nur geringe Dissoziation des Salzes. Die Cr–P–S–Cr-Bindung im Anion von **5** ist der Mn–P–S–Mn-Bindung in den Sechsringheterocyclen<sup>12)</sup>  $[-(OC)_4MnP(CH_3)_2S-]_2$  ebenso wie den Tetracarbonyl-(thiobenzoyl)mangan-Komplexen  $[C_6H_5CSMn(CO)_4]_n$  ( $n = 3, 4, \infty$ )<sup>13)</sup> mit alternierenden Mn–C–S–Mn-Verknüpfungen an die Seite zu stellen.



### NMR-Spektren

Der in  $(OC)_5CrP(CH_3)_2SCH_3$  (**2**) koordinierte Ligand weist gegenüber dem freien  $(CH_3)_2PSCH_3$  (**4**) eine Tieffeldverschiebung beider Methylprotonensignalgruppen auf (Tab. 1), wie sie durch die Positivierung des Phosphoratoms bei der Komplexbildung zu erwarten ist. Da sich die Kopplungskonstanten nur geringfügig unterscheiden, erscheint es möglich, daß ebenso wie bei Chlor- und Aminophosphin-Komplexen<sup>16)</sup> ein Vorzeichenwechsel der Kopplungskonstanten entsprechend der These von *Cullingworth, Pidcock* und *Smith*<sup>17)</sup> zu diskutieren ist. Gegenüber der Verbindung **1** ist das Signal der Phosphormethylprotonen in **2** nach höherem Feld verschoben, was auf den +I-Effekt der an den Schwefel gebundenen Methylgruppe zurückgeführt werden kann.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR- (int. Standard TMS, 60 MHz) und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D<sub>2</sub>O, 36,431 MHz, Lösung THF) der Verbindungen **1–5**

	Lösungsmittel	$\delta(CH_3)$ ppm	$J(PCH)$ Hz	$\delta(SCH_3)$ ppm	$J(PSCH)$ Hz	$\delta(^{31}P)$ ppm
<b>1</b> <sup>a)</sup>	[D <sub>6</sub> ]Aceton	-2.0 d	6	—	—	-58.2
<b>2</b>	CDCl <sub>3</sub>	-1.75 d	6	-2.2 d	8.5	-57.2
<b>3a</b> <sup>c)</sup>	[D <sub>6</sub> ]Aceton	-1.7 d	7.5	—	—	-36.9
<b>3b</b>	[D <sub>6</sub> ]Aceton	-1.7 d	7.5	—	—	-36.0
<b>4</b> <sup>d)</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	-1.25 d	6.5	-2.04 d	9.8	-8.2 <sup>b)</sup>
<b>5</b> <sup>d)</sup>	[D <sub>6</sub> ]Aceton	-1.8 d	7	—	—	-48.0

<sup>a)</sup>  $\delta(SH) = -3.4$  ppm, vgl. Lit.<sup>5)</sup>

<sup>b)</sup> Lösung C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

<sup>c)</sup> NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:  $\delta = -3.25$  q und  $-1.4$  t ( $J = 6.5$  Hz).

<sup>d)</sup> NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:  $\delta = -3.5$  q und  $-1.45$  t ( $J = 7.0$  Hz).

<sup>15)</sup> *W. Strohmeier* und *F.-J. Müller*, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

<sup>16)</sup> *E. Schädel* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **107**, 3850 (1974).

<sup>17)</sup> *A. R. Cullingworth, A. Pidcock* und *J. D. Smith*, Chem. Commun. **1966**, 89.

Die im Vergleich zu **1** und **2** geringere Hochfeldverschiebung der Methylprotonen in den Salzen **3a, b** ist, wie auch die vergrößerte Kopplungskonstante  $J(\text{PCH})$ , mit der negativen Ladung des komplexen Anions in Einklang zu bringen. Eine im Spektrum von **5** im Vergleich zu **3a, b** beobachtete Verschiebung der  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen nach tieferem Feld läßt sich durch die Einführung der Lewis-Säure  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  erklären.

Bei Betrachtung der chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzsignale (vgl. Tab. 1) sind im wesentlichen drei Punkte hervorzuheben. Zunächst wird die auch bei anderen Phosphin-Komplexen des Chromcarbonyls festgestellte Differenz von ca. 50 ppm zwischen freiem Ligand und dem koordinierten Phosphin<sup>18)</sup> auch in den Spektren der Verbindungen **2** und **4** beobachtet. Außerdem liegen die  $^{31}\text{P}$ -Signale der beiden Salze **3a, b** aufgrund der größeren Elektronendichte am Phosphor bei höherem Feld als diejenigen der neutralen Komplexe **1** und **2**. Schließlich bewirkt die Einführung der elektronegativen  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe die zu erwartende größere Entschirmung des Phosphors im zweikernigen Anion  $[(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SCr}(\text{CO})_5]^-$  in **5** und damit eine Tieffeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -Signals um ca. 12 ppm. Die durch die Methylierung von **1** etwas vergrößerte Elektronendichte am Phosphor in **2** äußert sich in einer geringen Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -Signals nach höherem Feld.

## IR-Spektren

In den IR-Spektren (Tab. 2) der Verbindungen **2** und **3a, b** treten bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  vier C—O-Absorptionsbanden auf (verzerrte  $C_{4v}$ -Symmetrie,  $2A_1 + B_1 + E$ ). Begünstigt durch die Tatsache, daß keine zur Absorption der E-Schwingung längerwellige Bande auftritt, wird im IR-Spektrum von **2**, welches demjenigen von **1**<sup>5)</sup> weitgehend ähnlich ist, die intensivste  $^{13}\text{C}$ —O-Valenzschwingung<sup>19)</sup> beobachtet, die bei  $1920\text{ cm}^{-1}$  als sehr schwache Bande erscheint.

Tab. 2.  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren der Komplexe **1, 2, 3a, b** und **5** und deren Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstanten (in  $\text{mdyn}/\text{Å}$ )

	Lösungs- mittel	$\nu(\text{C}-\text{O})$ ( $A_1$ )	$\nu(\text{C}-\text{O})$ ( $B_1$ )	$\nu(\text{C}-\text{O})$ (E)	$\nu(\text{C}-\text{O})$ ( $A_1$ )	$k_1$	$k_2$	$k_i$
<b>1</b> <sup>5)</sup>	n-Hexan	2068 m	1990ss	1951 sst	1964st	15.79	15.93	0.28
<b>2</b>	n-Hexan	2068 m	1990s	1948sst	1960st	15.73	15.90	0.29
<b>3a</b>	THF	2051 m	1970s	1927sst	1945st	15.51	15.58	0.29
<b>3b</b>	THF	2047 m	1978s	1917sst	1936st	15.37	15.45	0.30
<b>5</b> $(\text{OC})_5\text{CrP}-$	THF	2054s	1974s	1934sst		15.30	15.68	0.29
<b>5</b> $(\text{OC})_5\text{CrS}-$	THF	2042s		1912sst	1875st	14.36	15.40	0.32

Die Lage der vier Banden im  $5\mu$ -Bereich der Spektren von **3a, b** ist mit derjenigen anderer anionischer Pentacarbonylphosphin-Komplexe<sup>7, 8)</sup> zu vergleichen. Als Grundlage für die Zuordnung dieser Absorptionen diente der Komplex **1**<sup>5)</sup>.

Nach der Methode von Cotton und Kraihanzel<sup>20)</sup> wurden über die vereinfachten Säkulargleichungen die C—O-Kraftkonstanten berechnet (vgl. Tab. 2). Für die Anionen

<sup>18)</sup> S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5573 (1967).

<sup>19)</sup> P. S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, S. 71 und 146, Academic Press, London, New York, San Francisco 1975.

<sup>20)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

in **3a**, **b** findet man die zu erwartenden, im Vergleich zu **1** und **2** niedrigeren Werte für  $k_1$  und  $k_2$ . Die negative Ladung des Phosphinliganden führt zu größerer Ladungsdelokalisation von besetzten Metall-d-Orbitalen in antibindende  $\pi$ -Orbitale der CO-Liganden entsprechend einer geringeren C–O-Bindungsordnung.

Auf Grund der unterschiedlichen an die Chromatome gebundenen Donatoratome (Phosphor und Schwefel) in dem zweikernigen anionischen Komplex **5** sind auch die Bindungsverhältnisse in den beiden  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Resten verschieden. Daher sollten unter Voraussetzung ähnlicher Lokalsymmetrie wie in den einkernigen Verbindungen **1**, **2** und **3a**, **b** eigentlich bis zu acht C–O-Absorptionsbanden im  $5\mu$ -Bereich des IR-Spektrums von **5** zu erwarten sein. Tatsächlich findet man indessen nur sechs Maxima. Ihre Zuordnung zu den einzelnen  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Resten ist schwierig, jedoch kann man in erster Näherung die Massenkopplung im  $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}-\text{S}-\text{Cr}(\text{CO})_5$ -System vernach-

Tab. 3. Einige charakteristische Grundschiwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren der Verbindungen **1–5** (fest/KBr, **4**: flüssig)

1 <sup>51</sup>	2	3a	3b	4 <sup>14)</sup>	5	Zuordnung
2990s	2985ss	2990st	2975s	2970st	2995s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{P}$
2915s	2915s	2915s	2905s	2910st	2920s	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{P}$
	2938s			2931st		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
	2850ss			2853m		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
				2820m		
1423m	1422m	1414m	1420m	1430sch	1420s–m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{P}$
1415m	1411m	1393m		1413m	1369s–m	
	1432m					$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
	1418m					
1300m	1298s	1290m	1297m	1283m	1293m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{P}$
1283m–st	1288st	1277m	1282m		1279m	
		1265sch	1265s		1263m	
	1321m			1319m		
949st	945st	937m	946st	943st	941m	$\rho(\text{CH}_3)/\text{P}$
910st	902st	894st	904st	883st	896st	
892s	838m	834m	839m		837m	
840m						?
798m						
	959m			951sch		$\rho(\text{CH}_3)/\text{S}$
	858s			850sch		
727m	727m	715m	724m	706sch	719m	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$
693m–st	693st	694st	696st	667st	692st	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2)$
	703st			696st		$\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$
671st	673st	678sst	678sst		671sst	$\delta(\text{Cr}-\text{C}-\text{O})$
650sst	652sst	660sst	656sst		656sst	
490st	492st	541st	530st	472st	507m	$\nu(\text{P}-\text{S})$
in $\text{CCl}_4$						
480sst	465st, b	470m, b	475m, b		470m	$\nu(\text{Cr}-\text{C})$
463st					445m	
420m, 397s						

lässigen und zwei mehr oder weniger isolierte  $(OC)_5CrS$ - und  $(OC)_5CrP$ -Gruppen betrachten. Unter dieser Annahme läßt sich entsprechend Tab. 2 die Zuordnung nach der unterschiedlichen  $\pi$ -Acceptorbindung treffen, welche bei der  $Cr-P$ - stärker als bei der gleichzeitig vorliegenden  $Cr-S$ -Verknüpfung ausgeprägt ist.

In Tab. 3 sind die wichtigsten Grundschnwingungen der Verbindungen 1–5 zugeordnet. Bei der Festlegung der  $CH_3$ -Valenz- und Deformationsschnwingungen sowie von  $\nu_{as}$ - und  $\nu_s(PC_2)$  wurde auf frühere Arbeiten zurückgegriffen<sup>3, 5, 21)</sup>. Für die Chrom-Komplexe 1, 2 und 3a, b sind auf Grund der lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie insgesamt jeweils vier  $\delta(Cr-C-O)$  der Rassen  $A_1$  und  $3E$  zu erwarten. Mit Sicherheit ließen sich indessen stets nur zwei diesbezügliche Banden als solche zuordnen.

Bei einem Vergleich der Frequenz der  $P-S$ -Valenzschnwingungen in den IR-Spektren von 1, 2, 3a, b und 5 mit der Lage der entsprechenden  $^{31}P$ -Resonanzsignale (vgl. Tab. 1) fällt auf, daß sich die Wertepaare proportional verhalten (vgl. Abb.).

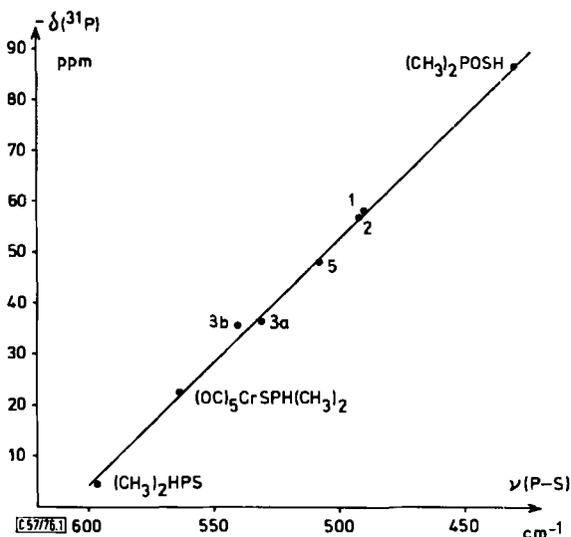


Abb.: Zusammenhang zwischen den Frequenzen der  $P-S$ -Valenzschnwingung und den chemischen Verschiebungen  $\delta(^{31}P)$  der Verbindungen 1, 2, 3a, b, 5,  $(CH_3)_2HPS$ ,  $(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$ <sup>5)</sup> sowie  $(CH_3)_2POSH$ <sup>22, 23)</sup>

In diesen linearen Zusammenhang lassen sich auch der zu 1 isomere Phosphinsulfidkomplex  $(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$ ,  $(CH_3)_2HPS$ <sup>5)</sup> und  $(CH_3)_2POSH$ <sup>22, 23)</sup> recht genau einordnen. Das Methylthiophosphin 4 fällt aus dieser Reihe, da es hier das einzige Phosphin mit dreibindigem Phosphor darstellt. Die anderen Verbindungen besitzen die Gruppierung  $-(CH_3)_2P-S-$  mit abgestuftem Doppelbindungsanteil zwischen Phosphor und Schwefel. Mit der  $P-S$ -Bindungsordnung nimmt auch die Elektronendichte am Phosphor ab. Wenn sich die chemische Verschiebung in gleichem Maße wie  $\nu(P-S)$  ändert, kann

<sup>21)</sup> E. Lindner und W. P. Meier, J. Organomet. Chem. 67, 277 (1974).

<sup>22)</sup> E. Lindner und H.-M. Ebinger, Z. Naturforsch., Teil B 28, 113 (1973).

<sup>23)</sup> B. Schaible, W. Haubold und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 403, 289 (1974).

daraus geschlossen werden, daß in der genannten Verbindungsreihe die chemische Verschiebung in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren im wesentlichen nur auf den lokalen diamagnetischen Effekt<sup>18)</sup> zurückzuführen ist. Die Abb. zeigt auch, daß die  $\pi$ -Acceptoreigenschaften von Phosphinliganden nicht überschätzt werden dürfen. In dem Maße, wie der P-S-Doppelbindungsanteil in den Verbindungen **3a**, **b**  $> 5 > 2 > 1$  absinkt, hält die Zunahme der Cr-P-Rückbindung nicht Schritt, wodurch es zu einer elektronischen Entschirmung des Phosphoratoms kommt. Weitere Untersuchungen haben jedoch gezeigt<sup>5)</sup>, daß bei homologen Molybdän- und Wolframverbindungen sich eine solche Beziehung infolge ausgeprägter Nachbaranisotropieeffekte<sup>18)</sup> in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nicht aufstellen läßt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian A 60 A. —  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Firma Bruker. — Massenspektrum von **2**: Spektrometer MS 9 AEI Scientific Apparatus. — IR-Spektren: Beckman IR 12. — Molekülmassen: Dampfdruckosmometer der Firma Knauer.

*Pentacarbonyl(dimethyl(methylthio)phosphin)chrom (2)*: Zu einer Lösung von 640 mg (2.24 mmol) **1**<sup>5)</sup> in 20 ml Äther tropft man unter Rühren bei 20°C 5 mmol Diazomethan in 30 ml Äther. Nach wenigen min ist die Stickstoffentwicklung beendet. Man entfernt das Lösungsmittel und überschüssiges  $\text{CH}_2\text{N}_2$  i. Vak., wobei ein farbloses bis schwach gelbliches, bereits recht reines Produkt auskristallisiert, welches sich vollständig in allen gängigen Solventien löst. Aus heißem Petroläther (60–90°C) farblose Kristalle, Schmp. 54°C, Ausb. 600 mg (90%).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{CrO}_5\text{PS}$  (300.2) Ber. C 31.98 H 3.00 S 10.68 Cr 17.32  
Gef. C 32.15 H 3.11 S 10.46 Cr 17.90  
Mol.-Masse 300 (MS, bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ )

*Triäthylammonium-pentacarbonyl(dimethylthiophosphinito)chrom(0) (3a)*: Zur Lösung von 540 mg (1.89 mmol) **1** in 40 ml THF werden unter Rühren bei 20°C 300 mg (3 mmol)  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  getropft. Die klare Lösung wird fast farblos; bei langsamem Abziehen des Lösungsmittels und von überschüssigem  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  i. Vak. bilden sich hellgelbe nadelförmige Kristalle vom Schmp. 56°C, Ausb. quantitativ. Löslich nur in polaren Medien wie THF, Äther oder Aceton.

$[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}]\text{C}_7\text{H}_6\text{CrO}_5\text{PS}$  (387.2) Ber. C 40.30 H 5.68 S 8.26 Cr 13.43  
Gef. C 40.55 H 5.23 S 8.24 Cr 13.90  
Mol.-Masse 369 (osmometr. in THF)

*Natrium-pentacarbonyl(dimethylthiophosphinito)chrom(0) (3b)*: Die Lösung von 820 mg (2.87 mmol) **1** in 20 ml über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknetem THF wird unter Rühren bei 20°C mit 66 mg (2.87 mmol) Na-Granulat versetzt. Die Suspension entwickelt zunächst stürmisch Wasserstoff, nach 30 min erhält man eine klare, nahezu farblose Lösung. Bei langsamem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. fallen farblose Kristalle aus, die i. Hochvak. getrocknet werden. **3b** liegt hier in einem stöchiometrischen Solvatkomplex mit einem Molekül THF vor. Die in polaren Solventien lösliche analysenreine Verbindung **3b**, Schmp. 66°C, entsteht oberhalb 20°C i. Hochvak., Ausb. 760 mg (86%).

$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_6\text{CrO}_5\text{PS}]$  (308.2) Ber. C 27.25 H 1.94 S 10.38 Cr 16.87  
Gef. C 27.10 H 2.08 S 10.50 Cr 17.20  
Mol.-Masse 289 (osmometr. in THF)

*Triäthylammonium- $\mu$ -(dimethylthiophosphinito)-bis[pentacarbonylchrom(0)] (5)*: Eine durch Bestrahlung von 660 mg (3 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 70 ml THF dargestellte Lösung von  $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ <sup>15)</sup> wird mit 775 mg (2 mmol) **3a** 30 min gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird i. Hochvak. bei 35°C überschüssiges  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  durch Sublimation entfernt und das tiefgelbe Produkt aus THF/Benzol (1:1) umkristallisiert: 811 mg (70%) gelbes kristallines **5**, Schmp. 78–80°C.

$[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}]\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{PS}$  (579.2) Ber. C 37.30 H 3.80 N 2.42 S 5.52 Cr 17.96  
Gef. C 37.57 H 3.81 N 2.42 S 5.23 Cr 18.50  
Mol.-Masse 552 (osmometr. in THF)

[57/76]