

DAS VERHALTEN VON MONO- UND DIORGANYLPHOSPHINSULFIDEN GEGENÜBER METALLCARBONYLSYSTEMEN

III*. KOHLENOXIDKOMPLEXE VON METALLEN DER VI. NEBENGRUPPE MIT DIORGANYLPHOSPHINSULFIDEN

EKKEHARD LINDNER und WERNER-PETER MEIER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1973)

Summary

The hitherto unknown, rather sensitive pentacarbonyl(diorganylphosphine sulphide)-chromium and -molybdenum complexes of the type $(OC)_5\text{-MSPHR}_2$ ($M = \text{Cr, Mo}$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) are obtained by reaction of the photochemically formed complexes $(OC)_5\text{CrNCCH}_3$ and $(OC)_5\text{MoTHF}$ with the phosphine sulphides $R_2\text{HPS}$ at room temperature in ether or THF, respectively. The ^1H NMR and mass spectra indicate that particular in $(OC)_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$ the proton is tautomericly linked either to sulphur or phosphorus. In all the described compounds a metal-sulphur bond exists. The ^1H NMR, mass and IR spectra are discussed in detail.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung der auf photochemischem Wege gebildeten Komplexe $(OC)_5\text{CrNCCH}_3$ und $(OC)_5\text{MoTHF}$ mit den Phosphinsulfiden $R_2\text{HPS}$ erhält man bei Raumtemperatur in Äther bzw. THF die bisher unbekannt, ziemlich empfindlichen Pentacarbonyl(diorganylphosphinsulfid)chrom- bzw. -molybdän-Komplexe des Typs $(OC)_5\text{MSPHR}_2$ ($M = \text{Cr, Mo}$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). Die ^1H -NMR- und IR-Spektren weisen darauf hin, dass speziell bei $(OC)_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$ das Proton tautomer entweder an den Schwefel oder an den Phosphor gebunden ist. Bei allen beschriebenen Verbindungen liegt eine Metall-Schwefel-Bindung vor. Die ^1H -NMR-, Massen- und IR-Spektren werden ausführlich diskutiert.

* Für II. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

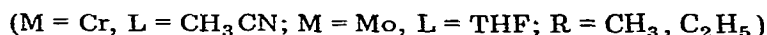
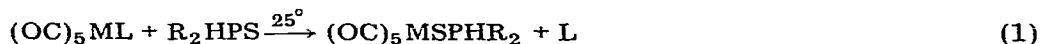
Triorganylphosphinsulfide reagieren, wie schon lange bekannt, üblicherweise als einzähnige Liganden, wobei der Schwefel als Koordinationspartner auftritt. Diorganylphosphinsulfide des Typs R_2HPS können dagegen potentiell als ambivalente Liganden fungieren, da sich nach einer Protonenwanderung an den Schwefel nunmehr auch der Phosphor als basisches Zentrum anbietet. Beide Verknüpfungsmöglichkeiten liessen sich kürzlich bei der Einwirkung von $(CH_3)_2HPS$ auf $BrMn(CO)_5$ nachweisen. Arbeitet man unterhalb 45° in Cyclohexan, so entsteht das *S*-Isomere $Br(OC)_4MnSPH(CH_3)_2$ [2], welches sich oberhalb 55° unter Protonenwanderung in das bindungsisomere $Br(OC)_4MnP(CH_3)_2SH$ [3] umwandelt. Die folgenden Untersuchungen befassen sich nunmehr mit der Frage, wie sich Diorganylphosphinsulfide gegenüber den Hexacarbonylen des Chroms und Molybdäns verhalten.

Resultate und Diskussion

Temperatur- und lösungsmittelabhängige IR-Messungen haben gezeigt, dass $(CH_3)_2HPS$ (in CCl_4 oder THF) zwischen 20 und 75° ausschliesslich als Phosphinsulfid und nicht als Thiophosphinige Säure vorliegt [4]. Die bei der Umsetzung dieses Liganden mit $BrMn(CO)_5$ oberhalb 55° beobachtete Protonenwanderung wird also erst durch dessen Koordinierung an das Mangan induziert. Bei den im folgenden beschriebenen Reaktionen von Diorganylphosphinsulfiden mit den Hexacarbonylen von Chrom und Molybdän kann also davon ausgegangen werden, dass die Liganden auch hier primär als Phosphinsulfide reagieren.

Nachdem sich das thermische Verfahren infolge der zu hohen Aktivierungsenergie für die Abspaltung von einem Mol CO pro Metall als nicht erfolgreich erwies, wurde der indirekte photochemische Weg gewählt [5,6].

Im Falle von Chrom geht man von dem entsprechenden Acetonitril-Komplex $(OC)_5CrNCCH_3$, bei Molybdän von $(OC)_5MoTHF$ aus. Setzt man jetzt die betreffenden ätherischen Lösungen von $(OC)_5CrNCCH_3$ bzw. $(OC)_5MoTHF$ mit den Phosphinsulfiden $(CH_3)_2HPS$ bzw. $(C_2H_5)_2HPS$ um, so erhält man tatsächlich in guter Ausbeute die bisher unbekanntenen Pentacarbonyl(diorganylphosphinsulfid)metall-Komplexe des Chroms und Molybdäns (Gl.1).



Die gegenüber Luftsauerstoff recht empfindlichen Komplexe sind sublimierbar und lösen sich mit Ausnahme von gesättigten Kohlenwasserstoffen sehr gut in den üblichen organischen Solvenzien. Ihre charakteristischen Eigenschaften gehen aus der Tabelle 1 hervor.

Die im folgenden diskutierten 1H -NMR-, Massen- und IR-Spektren sprechen in allen Fällen für eine Metall-Schwefel-Bindung. Auch die 1H -NMR-Spektren weisen die hier verwendeten Liganden R_2HPS ($R = CH_3, C_2H_5$) als Phosphinsulfide mit fünfbindigem Phosphor aus, was sich am Beispiel von $(CH_3)_2HPS$ infolge der Einfachheit des Spektrums besonders eindrucksvoll

TABELLE 1

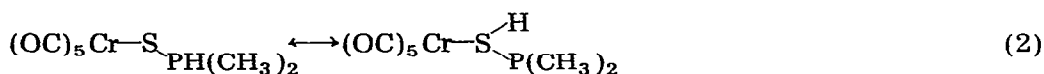
CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DER PHOSPHINSULFID-KOMPLEXE $(OC)_5MSPHR_2$ (M = Cr, Mo; R = CH_3 , C_2H_5)

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	Zers.-Pkt. (°C)
$(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$	gelb	35	80
$(OC)_5CrSPH(C_2H_5)_2$	gelb	-10	110
$(OC)_5MoSPH(CH_3)_2$	hellgelb	39	70
$(OC)_5MoSPH(C_2H_5)_2$	hellgelb	-20	70

zeigen lässt. Die Signale der Methylprotonen besitzen eine chemische Verschiebung von δ 1.92 ppm (TMS als Standard) und sind, bedingt durch die Kopplung mit dem Phosphor und dem an ihm gebundenen Proton, als Dublett von Dubletts zu interpretieren. Die in Frage kommenden Kopplungskonstanten $J(PH)$, ${}^2J(PH)$, ${}^3J(PH)$ sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Das direkt an den Phosphor gebundene H-Atom erscheint infolge der Kopplung mit ${}^{31}P$ und den Protonen der an den Phosphor gebundenen Methylgruppen als Dublett von Heptetts, die chemische Verschiebung beträgt δ 7.4 ppm. Die grosse Kopplungskonstante von $J(PH)$ 452 Hz steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung, sie ist für direkt an den Phosphor gebundene Protonen charakteristisch [7].

Im Gegensatz zu $(CH_3)_2HPS$ tritt im 1H -NMR-Spektrum von $(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$ für die Methylgruppen überraschenderweise nur ein durch die Kopplung mit dem Phosphor bedingtes Dublett mit einer chemischen Verschiebung von δ 1.9 ppm auf. Hand in Hand hierzu findet man auch für das an den Phosphor gebundene Proton keine Aufspaltung mehr und nur ein einziges Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ 2.1 ppm. Das Integrationsverhältnis dieses Protons zu den Methylprotonen beträgt genau 1/6. Diese Befunde lassen sich nur dahingehend erklären, dass das Proton seine Stellung gemäss Gl.2 rasch wechselt, was auf seinen aciden Charakter zurückgeführt werden kann. Dieser lässt sich durch Deuteriumaustausch leicht nachweisen. Im 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$ -Lösung) verschwindet das Protonensignal schon nach kurzem Ausschütteln von $(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$ mit wenig D_2O .



Viel schwieriger ist das 1H -NMR-Spektrum von $(OC)_5CrSPH(C_2H_5)_2$ zu interpretieren. Man beobachtet zwei Multipletts für die Methylen- und Methyl-

TABELLE 2

KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (ppm) VON $(CH_3)_2HPS$, $(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$ UND $(OC)_5CrSPH(C_2H_5)_2$ IN $CDCl_3$ (STANDARD TMS)

Verbindung	Kopplungskonstanten			Chemische Verschiebungen		
	$J(PH)$	${}^2J(PH)$	${}^3J(PH)$	P-H	- CH_2	- CH_3
$(CH_3)_2HPS$	452	14	4.5	7.4		1.92
$(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$		6		2.1		1.9
$(OC)_5CrSPH(C_2H_5)_2$		Multi- plett		1.9 bis 2.2	1.9	1.3

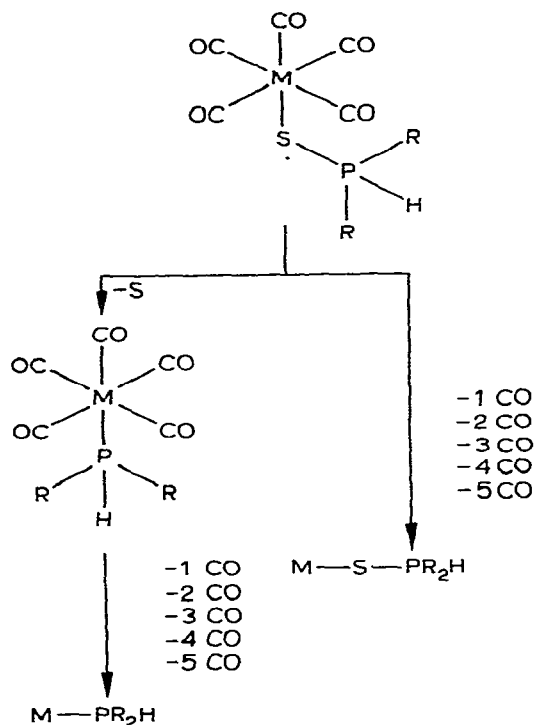


Fig. 1. Allgemeines Fragmentierungsschema der Komplexe $(OC)_5MSPHR_2$ ($M = Cr, Mo$; $R = CH_3, C_2H_5$).

protonen mit einer chemischen Verschiebung von δ 1.9 bzw. 1.3 ppm (vgl. Tabelle 2). Das für die Gruppierungen zu erwartende Quartett und Triplett ist durch die Kopplung mit dem Phosphor zu einem Oktett und Sextett aufgespalten. Eine genaue Zuordnung ist jedoch nicht möglich, da im gleichen Bereich auch das Signal für das an den Phosphor gebundene Proton zu erwarten ist.

Die Massenspektren der vier Komplexe $(OC)_5MSPHR_2$ ($M = Cr, R = CH_3$ (I), C_2H_5 (II); $M = Mo, R = CH_3$ (III), C_2H_5 (IV)) zeigen einen unter sich analogen Fragmentierungsweg. Im Anschluss an die jeweils mit grosser Intensität auftretenden Molekülpeaks beobachtet man Signale, die erwartungsgemäss einer schrittweisen CO-Eliminierung bis zum Metall-Ligand-Fragment entsprechen. Daneben erscheinen Peaks, die auf eine Abspaltung von Schwefel und nachfolgende Umlagerung der entstehenden Fragmente zum diorganylphosphin-substituierten Carbonyl zurückzuführen sind. Hieran schliesst sich dann wieder in bekannter Weise eine sukzessive CO-Abspaltung an. Figur 1 zeigt ein allgemeines Fragmentierungsschema der Verbindungen I bis IV. In Tabelle 3 sind die auf die jeweils stärksten Isotope ^{52}Cr und ^{98}Mo bezogenen Peaks der Massenspektren von I bis IV angegeben.

In Tabelle 4 sind die charakteristischen Absorptionsbanden der IR-Spektren von $(CH_3)_2HPS$ und der Komplexe $(OC)_5MSPH(CH_3)_2$ ($M = Cr, Mo$) aufgeführt. Im Falle von $(CH_3)_2HPS$ erscheint bei 2370 cm^{-1} eine intensive

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN $(OC)_5MSPHR_2$ [$M = Cr, R = CH_3$ (I), C_2H_5 (II); $M = Mo, R = CH_3$ (III), C_2H_5 (IV)]

I(m/e)	II(m/e)	III(m/e)	IV(m/e)	Zuordnung
286	314	332	360	M^+
258	286	304	332	(M-CO)
254	282	300	328	(M-S)
230		276	304	(M-2CO)
226	254	272	300	(M-CO-S)
202	230	248	276	(M-3CO)
198	226	244	272	(M-2CO-S)
174	202	220	248	(M-4CO)
170	198	216	244	(M-3CO-S)
146	174	192	220	(M-5CO)
142	170	188	216	(M-4CO-S)
114	142	160	188	(M-5CO-S)
94	122	94	122	R_2HPS
79	93	79	93	RHPS
62	90	62	90	R_2PH

Bande (Filmspektrum), die aufgrund ihrer langwelligen Lage einer P-H-Valenzschwingung zugeschrieben werden muss. Die nahezu unveränderte Lage dieser Absorption in den Spektren der beiden Komplexe deutet darauf hin, dass die P-H-Bindung auch hier erhalten bleibt. Dies ist aber nur dann möglich, wenn man eine Metall-Schwefel-Bindung annimmt. Somit fungiert der Ligand als Phosphinsulfid und nicht als Mercaptophosphin, wie in der Manganverbindung $Br(OC)_4MnP(CH_3)_2SH$ [3]. Damit lässt sich zwanglos die gegenüber dem freien Liganden ($\nu(P=S)$ 595 cm^{-1}) um ca. 100 cm^{-1} langwellig verschobene P-S-Valenzschwingung in den Chrom- und Molybdänkomplexen erklären. Ausserdem tritt bei der Chromverbindung eine neue, leicht erkennbare Absorption auf, welche für eine Cr-S-Schwingung spricht. In Tabelle 4 sind auch die CH_3 -Valenz- und -Deformationsschwingungen sowie $\nu(PC_2)$ mit aufgenommen.

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (in cm^{-1}) DES LIGANDEN R_2HPS UND DER KOMPLEXE $(OC)_5MSPHR_2$ ($M = Cr, Mo; R = CH_3$) OHNE $\nu(C-O)$ -VALENZSCHWINGUNGEN

$(CH_3)_2HPS$	$(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$	$(OC)_5MoSPH(CH_3)_2$	Zuordnung
<i>Phase: Film</i>	<i>Phase: Lösung/CCl₄</i>	<i>Phase: Lösung/CCl₄</i>	
2992m	2980ss	2986ss	$\nu_{as}(CH_3)$
2916m	2912ss	2920ss	$\nu_s(CH_3)$
	<i>Phase: Nujol</i>		
2370m-st	2377ss	2370s(br)	$\nu(P-H)$
1421st	1428(sch)	1427s-m	$\delta_{as}(CH_3)$
1299st	1304s, 1288s	1303s, 1290s-m	$\delta_s(CH_3)$
1016sst, 955sst	954s-m, 915s-m	953m, 914m	$\rho(CH_3)$
863st?	845s?		
755sch, 740st-sst	730s-m, 698s-m	696s-m	$\nu(PC_2)$
		<i>Phase: Film</i>	
595st-sst	678m, 659(sch), 655st	609st, 589st	$\delta(M-C-O)$
	489s-m	495m	$\nu(P=S)$
	329s-m		$\nu(P-S)$
			$\nu(M-S)$

TABELLE 5

$\nu(\text{P-H})$, $\nu(\text{PC}_2)$, $\delta(\text{M-C-O})$, $\nu(\text{P-S})$, $\nu(\text{P-S})$ - UND $\nu(\text{M-S})$ -SCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) VON R_2HPS UND DEN KOMPLEXEN $(\text{OC})_5\text{MSPHR}_2$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo}$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$)

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HPS}$	$(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{OC})_5\text{MoSPH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Zuordnung
<i>Phase: Film</i>	<i>Phase: Film</i>	<i>Phase: Film</i>	
2340st	2350s(br)	2350s	$\nu(\text{P-H})$
765sst, 735sst	755m, 735s-m	755m, 735m	$\nu(\text{PC}_2)$
	682sst, 661sst	611st, 689st	$\delta(\text{M-C-O})$
587m-st	489sch	490s-m	$\nu(\text{P-S})$
	329s		$\nu(\text{P-S})$
			$\nu(\text{M-S})$

Sie verändern ihre Lage bei der Komplexierung des Liganden in charakteristischer Weise, wie dies auch schon früher festgestellt worden ist [8]. Im Falle von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HPS}$ absorbiert $\nu(\text{P-H})$ gegenüber $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ etwas langwellig verschoben bei 2340 cm^{-1} . Auch hier verändert sich dessen Lage bei der Koordinierung des Phosphinsulfidliganden an Chrom und Molybdän kaum (vgl. Tabelle 5), sodass eine Analogie zu den Methylverbindungen vorliegt. Für eine Metall-Schwefel-Bindung sprechen die jeweils nach niedrigen Frequenzen verschobenen P-S-Absorptionen. Bei der Chromverbindung lässt sich $\nu(\text{Cr-S})$ wiederum zweifelsfrei zuordnen. In den Tabellen 4 und 5 sind, soweit dies möglich war, die M-C-O-Deformationsschwingungen mit angegeben und zugeordnet. Legt man C_{4v} -Symmetrie zugrunde, so wären theoretisch vier IR-aktive $\delta(\text{M-C-O})$ der irreduziblen Darstellung $\Gamma = A_1 + 3E$ zu erwarten. Aufgrund der vorliegenden Symmetrierniedrigung treten jedoch mehr Banden auf, da die Entartung der E-Schwingungen teilweise aufgehoben ist.

Die vier beschriebenen Komplexe sind im 5μ -Bereich durch insgesamt fünf zum Teil sehr scharfe Absorptionen charakterisiert, welche C-O-Valenzschwingungen terminaler CO-Gruppen entsprechen. Die an und für sich IR-verbotene B_1 -Schwingung und die Aufhebung der Entartung der E-Schwingung weisen auf eine starke Verzerrung der C_{4v} -Symmetrie hin. Dies lässt sich zwanglos mit einer Metall-Schwefel-Phosphor-Verknüpfung in Übereinstimmung bringen. Wäre der Phosphor an das jeweilige Zentralatom koordiniert, so sollte, wie die Erfahrung bei vielen phosphinsubstituierten Carbonylen der VI. Nebengruppe zeigt, tatsächlich keine Aufspaltung der E-Schwingung zu beobachten sein. Ebenso deutet die Lage der Absorption der zum Phosphinsul-

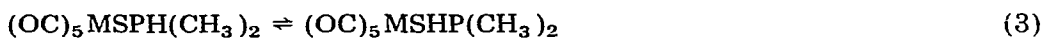
TABELLE 6

$\nu(\text{C-O})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) DER KOMPLEXE $(\text{OC})_5\text{MSPHR}_2$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) IN CYCLOHEXAN

Verbindung	A_1	B_1	E	A_1
$(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$	2070m	1990s	1962st 1949sst	1921s
$(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2068m	1989s	1958st 1948sst	1919s
$(\text{OC})_5\text{MoSPH}(\text{CH}_3)_2$	2078m	1993s	1964st 1955sst	1926s
$(\text{OC})_5\text{MoSPH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2075m	1990s	1953st 1949sst	1923s

fidliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe auf eine Metall–Schwefel-Verknüpfung hin. Diese A_1 -Schwingung ist gegenüber denjenigen bei phosphinsubstituierten Komplexen mit Metall–Phosphor-Bindung stets langwellig verschoben, was auf die geringeren π -Acceptoreigenschaften des über Schwefel gebundenen Phosphinsulfids zurückzuführen ist. Anhand der bindungsisomeren Mangan-Komplexe $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ und $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnSPH}(\text{CH}_3)_2$ konnte dies vor kurzem zweifelsfrei nachgewiesen werden [2].

Interessant erscheint die Tatsache, dass sich die bereits $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesene Tautomerie gemäss Gl.3 auch IR-spektroskopisch bestätigen lässt. Während in unpolaren Lösungsmitteln keine Veränderung der P–H-Valenzschwingung zu beobachten ist, tritt in Aceton eine weitere Absorption auf, welche im Vergleich zur ursprünglichen nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Die Bande bei 2518 cm^{-1} im Spektrum von $(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$ deutet sicherlich auf eine S–H-Valenzschwingung hin [9], während die längerwellige Absorption bei 2364 cm^{-1} (in CCl_4) nach wie vor auf eine P–H-Valenzschwingung zurückzuführen ist. Die tautomere Form $(\text{OC})_5\text{CrSHP}(\text{CH}_3)_2$ stellt also offensichtlich die Vorstufe für das beim Chrom noch unbekanntes "Metall–Phosphor"-verknüpfte bindungsisomere $(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ dar, welches beim Mangan bereits isoliert worden ist [3]. Weitere Untersuchungen zur Darstellung solcher Isomeren beim Chrom sind im Gange. In diesem Zusammenhang sei auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Kraihanzel und Mitarbeitern [10] verwiesen, in welcher die Darstellung des zu $(\text{OC})_5\text{MSPH}(\text{CH}_3)_2$ bindungsisomeren Molybdänkomplexes $(\text{OC})_5\text{MoP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ beschrieben worden ist.



Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen der photochemisch dargestellten Monosubstitutionsprodukte mit den entsprechenden Phosphinsulfiden werden in Schlenkrohren in einer sorgfältig gereinigten Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. Die photochemische CO-Substitution wurde in einem thermostatisierbaren Gefäss mit einer Hg-Tauchlampe "Original Hanau", TQ 150, vorgenommen.

(1) *Pentacarbonyl(dimethylphosphinsulfid)chrom*

Zu 760 mg (3.26 mMol) $(\text{OC})_5\text{CrNCCH}_3$, gelöst in 25 ml Diäthyläther, werden 306 mg (3.26 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ in 10 ml Äther unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei erfolgt rascher Farbumschlag von gelb nach orange. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, wobei ein dunkelgelbes Öl zurückbleibt. Man nimmt in warmem Petroläther auf, filtriert von unlöslichen Zersetzungsprodukten ab und kühlt auf -30° . Dabei fallen gelbe Kristalle aus, die auch bei der Sublimation des Rohproduktes zwischen 50 und 60°i . Hochvak. entstehen. Ausbeute: 45%. (Gef.: C, 29.17; H, 2.73; S, 11.51; Cr, 18.21; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr , 286. $\text{CrC}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{PS}$ ber.: C, 29.38; H, 2.47; S, 11.21; Cr, 18.17%; Mol.-Gew., 286.17).

(2) Pentacarbonyl(diäthylphosphinsulfid)chrom

Eine Lösung von 431 mg (3.53 mMol) $(C_2H_5)_2HPS$ in 10 ml Äther wird unter Rühren zu 823 mg (3.53 mMol) $(OC)_5CrNCCH_3$ in 25 ml Äther getropft. Die dunkelgelbe Mischung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die Destillation des Rohprodukts bei 70° i. Hochvak. liefert ein intensiv gelbes Oel, aus dem sich nach mehreren Tagen unter -30° gelbe nadelförmige Kristalle bilden, welche bei etwa -10° schmelzen. Ausbeute 50%. (Gef.: C, 34.38; H, 3.79; S, 9.95; Cr, 17.10; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr , 314. $CrC_9H_{11}O_5PS$ ber.: C, 34.40; H, 3.53; S, 10.18; Cr, 16.55%; Mol.-Gew., 314.22).

(3) Pentacarbonyl(dimethylphosphinsulfid)molybdän

552 mg (2.09 mMol) $Mo(CO)_6$ in 250 ml siedendem THF werden bis zur Abspaltung von 1.50 mMol CO (70% des berechneten Volumens) mit einer UV-Lampe bestrahlt. Der gelben Lösung von $(OC)_5MoTHF$ werden nun direkt unter starkem Rühren 137 mg (1.46 mMol) $(CH_3)_2HPS$ zugesetzt, wobei sich die Mischung braun färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird das ölige Rohprodukt ca. 2 Stunden bei 40° zur Entfernung von überschüssigem $Mo(CO)_6$ der Sublimation i. Hochvak. unterworfen. Der Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert oder bei 70° i. Hochvak. sublimiert. Die hellgelben Kristalle entstehen in einer Ausbeute von 25%. (Gef.: C, 25.71; H, 1.86; S, 9.89; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{98}Mo , 332. $MoC_7H_7O_5PS$ ber.: C, 25.47; H, 2.14; S, 9.72%; Mol.-Gew., 330.11).

(4) Pentacarbonyl(diäthylphosphinsulfid)molybdän

Aus 631 mg (2.39 mMol) $Mo(CO)_6$ wird wie bei (3) in 250 ml siedendem THF eine $(OC)_5MoTHF$ -Lösung dargestellt. Das durch Umsetzen mit 204 mg (1.67 mMol) $(C_2H_5)_2HPS$ und Abziehen des Lösungsmittels erhältliche dunkelbraune Rohprodukt wird durch Kurzwegdestillation bei 75° i. Hochvak. gereinigt. Man erhält ein hellgelbes Oel, dessen Ausbeute aufgrund merklicher Zersetzung bei der Destillation bis auf 25% sinkt. (Gef.: C, 30.40; H, 3.15; S, 8.76; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{98}Mo , 360. $MoC_9H_{11}O_5PS$ ber.: C, 30.18; H, 3.10; S, 8.95%; Mol.-Gew., 358.16).

(5) 1H -NMR-, Massen- und IR-Spektren

Die Aufnahme der 1H -NMR-Spektren erfolgte mit einem Kernresonanzgerät A-60 der Firma Varian bei einer Frequenz von 60 MHz und TMS als innerem Standard. Zur Vermessung der Massenspektren diente ein Spektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4B. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12 Spektralphotometer mit Gitteroptik aufgenommen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E. Lindner und W.-P. Meier, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) C14.
- 2 E. Lindner und H. Dreher, Publikation in Vorbereitung.
- 3 E. Lindner und H. Dreher, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 347.
- 4 W.-P. Meier, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1973.
- 5 W. Strohmeier und Kl. Gerlach, *Z. Naturforsch. B.* 15 (1960) 621.
- 6 B. Deubzer und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3277.
- 7 L. Maier, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 2, S. 61, Wiley-Interscience, New York, 1965.
- 8 H. Dreher, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1972.
- 9 L.J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, 2. Aufl., S. 350, Methuen, London, Wiley, New York, 1966.
- 10 C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 343.