

### Preliminary communication

## Kohlenoxidkomplexe von Metallen der VI. Nebengruppe mit funktionellen Liganden

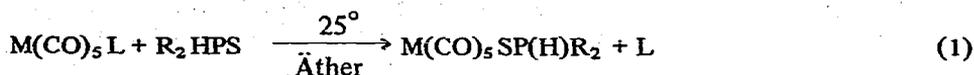
E. LINDNER und W.-P. MEIER

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Februar 1973)

Bei der Einwirkung der Phosphinsulfide  $R_2HPS$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) auf  $BrMn(CO)_5$  in Cyclohexan bei  $55^\circ$  stellten wir vor kurzem fest, dass der Phosphinligand nicht, wie zunächst erwartet, über Schwefel, sondern unter Protonenwanderung über den Phosphor koordiniert<sup>1</sup>. Die hierbei erhaltenen diorganylmercaptophosphin-substituierten Manganverbindungen sind durch funktionelle SH-Gruppen charakterisiert, in welchen der Wasserstoff beispielsweise durch eine Methylgruppe ersetzt werden kann.

Analoge Versuche mit  $Cr(CO)_6$  oder  $Mo(CO)_6$  führen dagegen nicht zum Erfolg, da sich bei den für die Abspaltung von einem Mol CO pro Metall erforderlichen relativ hohen Temperaturen die entsprechenden Reaktionsprodukte bereits zersetzen. Geht man jedoch von den auf photochemischem Wege zugänglichen Komplexen  $Cr(CO)_5CH_3CN^2$  bzw.  $Mo(CO)_5THF^3$  aus, und setzt diese in Diäthyläther bei  $25^\circ$  mit den Phosphinsulfiden  $(CH_3)_2HPS$  oder  $(C_2H_5)_2HPS$  um, so erhält man gemäss Gl.1 tatsächlich in ca.



50–60 proz. Ausbeute die entsprechenden Pentacarbonyl(diorganylphosphinsulfid)chrom- bzw. -molybdän-Komplexe. Die intensiv gelben, nur in gesättigten Kohlenwasserstoffen schwerlöslichen, flüchtigen und thermisch ziemlich labilen Verbindungen liegen im Falle von  $R = CH_3$  kristallisiert vor und schmelzen bei  $34–35^\circ$  ( $M = Cr$ ) bzw.  $39–40^\circ$  ( $M = Mo$ ).

Die Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen ergibt sich aus den Elementaranalysen sowie den IR-, Massen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Analyse z.B. für  $Cr(CO)_5SP(H)(CH_3)_2$ : Gef.: C, 29.17; H, 2.73; Cr, 18.21; S, 11.51.  $C_7H_7O_5CrPS$ ; ber.: C, 29.38; H, 2.47; Cr, 18.17; S, 11.21 % Mol.-Gew., 286).

Die IR-Spektren sind im  $5\mu$ -Bereich durch fünf bzw. vier intensive C–O-Absorptionen gekennzeichnet (vgl. Tabelle 1). Es fällt auf, dass sowohl die an und für sich

TABELLE 1

$\nu(\text{C-O})$ - UND  $\nu(\text{P-H})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (in  $\text{cm}^{-1}$ ) DER VERBINDUNGEN  $\text{M}(\text{CO})_5\text{SP}(\text{H})\text{R}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )

Verbindung	$\nu(\text{C-O})^a$	$\nu(\text{P-H})^b$	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SP}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$	2070 m	( $A_1$ )	
	1990 s-m	( $B_1$ )	
	1962 st	}	
	1949 sst		( $E$ )
	1921 s-m		( $A_1$ )
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SP}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2068 m	( $A_1$ )	
	1989 s-m	( $B_1$ )	
	1958 st	}	
	1948 sst		( $E$ )
	1919 s		( $A_1$ )
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SP}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$	2078 m	( $A_1$ )	
	1993 s-m	( $B_1$ )	
	1964 st	}	
	1955 sst		( $E$ )
	1926 s		( $A_1$ )
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SP}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2075 m	( $A_1$ )	
	1990 st	( $B_1$ )	
	1953 sst	( $E$ )	
	1923 ss-s	( $A_1$ )	
	1923 ss-s	( $A_1$ )	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{SH})(\text{CH}_3)_2^c$	2074	( $A_1$ )	
	1988	( $B_1$ )	
	1945	( $E$ )	

<sup>a</sup> Phase: Cyclohexan. <sup>b</sup> Phase: Film. <sup>c</sup> Phase: Hexan<sup>4</sup>.

IR-verbotene  $B_1$ -Schwingung erscheint, als auch die Entartung der  $E$ -Schwingung aufgehoben ist. Dies lässt auf eine Störung der  $C_{4v}$ -Symmetrie schliessen. Berücksichtigt man noch die im Bereich von 2340 bis 2370  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden, welche eindeutig P-H-Valenzschwingungen entsprechen, so ergibt sich daraus, dass die Liganden im Gegensatz zum Mangan<sup>1</sup> über Schwefel an die zentralen Chrom- bzw. Molybdänatome gebunden sind. Damit konnten wir erstmals Verbindungen zugänglich machen, in denen sich die Struktur der betreffenden freien Liganden nicht verändert hat. Die Ergebnisse gewinnen besonderes Interesse, wenn man berücksichtigt, dass es kürzlich anderen Autoren gelang<sup>4</sup>, im Falle des Molybdäns das Bindungsisomere  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{SH})(\text{CH}_3)_2$  mit Molybdän-Phosphor-Verknüpfung darzustellen (vgl. Tabelle 1). Die Massenspektren der von uns synthetisierten monomeren Chrom- und Molybdänkomplexe (z.B.  $\text{M} = {}^{52}\text{Cr}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $m/e$  286;  $\text{M} = {}^{98}\text{Mo}$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $m/e$  360) sprechen ebenfalls für eine Metall-Schwefel-Bindung. Hierüber wird später eingehend berichtet.

## DANK

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

## LITERATUR

1. E. Lindner und H. Dreher, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
2. W. Strohmeier und Kl. Gerlach, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 621.
3. B. Deubzer und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3277.
4. C.S. Kraihanzel und C.M. Bartisch, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 343.