

Journal of Organometallic Chemistry, 114 (1976) 67–87
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DAS VERHALTEN VON MONO- UND DIORGANYLPHOSPHANSULFIDEN GEGENÜBER METALLCARBONYLSYSTEMEN

VII *. PRÄPARATIVE, KINETISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE ISOMERISIERUNG VERSCHIEDENER SEKUNDÄRER PHOSPHANSULFIDE AN CARBONYLSYSTEMEN VON METALLEN DER VI. NEBENGRUPPE

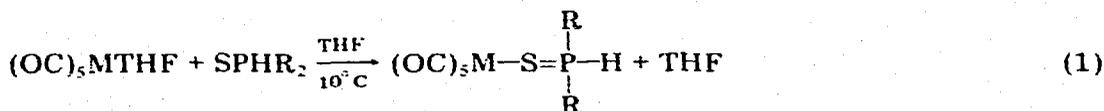
EKKEHARD LINDNER * und WERNER PETER MEIER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle, D 74 Tübingen 1 (B.R.D.)

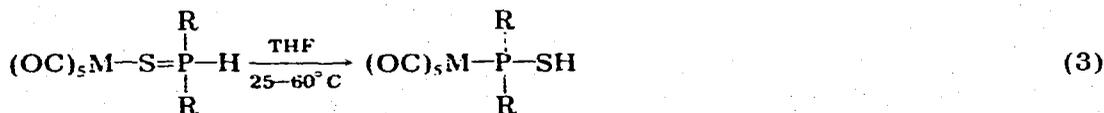
(Eingegangen den 23. Januar 1976)

Summary

Pentacarbonyl(diorganylphosphane sulphide)metal(0) complexes of the type $(OC)_5MSPHR_2$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) containing chromium, molybdenum and tungsten are obtained by indirect photochemical synthesis according to eq. 1 from Group VIB metal carbonyls and secondary phosphane sulphides below $10^\circ C$.



The phosphane sulphide ligands at the transition metals chromium, molybdenum and tungsten isomerize even under mild conditions to the thiophosphinic acids R_2PSH , unknown in the free state, forming the mercaptophosphane complexes $(OC)_5MPR_2SH$ according to eq. 3.

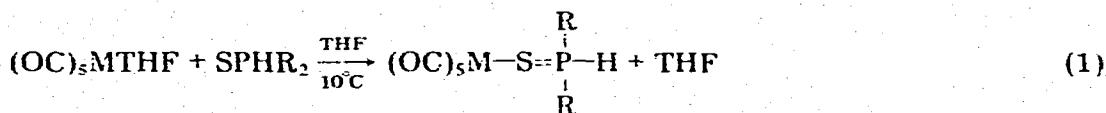


On the basis of kinetic investigations the rearrangement takes an intramolecular course. The 1H , ^{31}P NMR, mass, IR, FIR and Raman spectra of the S- and P-isomeric complexes are discussed in detail.

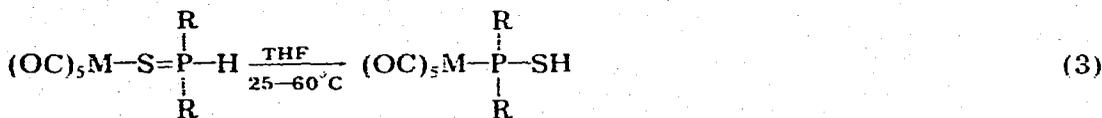
* Für VI. Mitteilung siehe Ref. 6.

Zusammenfassung

Pentacarbonyl(diorganylphosphansulfid)metall(0)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram des Typs $(OC)_5MSPHR_2$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) erhält man gemäss Gl. 1 durch indirekte Photosynthese aus den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe mit sekundären Phosphansulfiden unterhalb $10^\circ C$.



Die Phosphansulfidliganden isomerisieren sich an den Übergangsmetallen Chrom, Molybdän und Wolfram bereits unter milden Bedingungen zu den im freien Zustand unbekanntem thiophosphinigen Säuren R_2PSH unter Bildung der Mercaptophosphan-Komplexe $(OC)_5MPR_2SH$ gemäss Gl. 3.



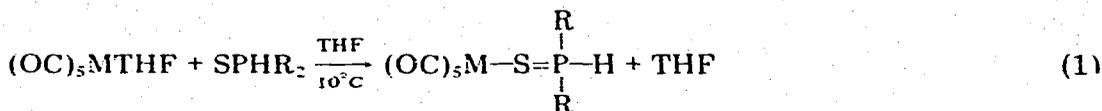
Auf Grund von kinetischen Untersuchungen verläuft die Umlagerung intramolekular. Die 1H -, ^{31}P -NMR-, Massen, IR-, FIR- und Raman-Spektren der S- und P-isomeren Komplexe werden eingehend diskutiert.

Einleitung

Wie bereits mehrfach festgestellt [1-4], liegt zwischen sekundären Phosphansulfiden und thiophosphinigen Säuren des Typs R_2HPS und R_2PSH das Gleichgewicht $R_2HPS \rightleftharpoons R_2PSH$ vor, welches bei Raumtemp. völlig auf der Seite des Diorganylphosphansulfids liegt. Die Thiolfom beobachtet man lediglich im Falle von $R = CF_3$, da durch den elektronegativen Rest die Basizität des Phosphors erheblich abgesenkt wird [5]. Sekundäre Phosphansulfide koordinieren sich daher in der Regel zunächst über das Schwefelatom an Metallcarbonylsysteme verschiedener Art [3,4]. Durch den elektronegativen metallorganischen Rest sollte eine Isomerisierung in die entsprechende tautomere Form der thiophosphinigen Säure, stabilisiert durch die Bindung des Liganden über den Phosphor an das Übergangsmetall, erwartet werden. Für die Isomerisierung wurden in dieser Arbeit speziell Carbonylsysteme der Metalle der sechsten Nebengruppe untersucht, welche sich in besonderer Weise eignen, da eine S-Verknüpfung bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen erwartet werden kann. Solche S- und P-isomeren Komplexverbindungen sind infolge ihrer funktionellen PH- und SH-Gruppen von Interesse für zahlreiche Folgereaktionen und haben bei Mangancarbonylsystemen des Typs $(OC)_4XMnSPHR_2$ bzw. $(OC)_4XMnPR_2SH$ ($X = \text{Halogen}$) mit zwei funktionellen Gruppen am Mangan und Phosphor bzw. Schwefel zu neuartigen heterocyclischen Sechsringsystemen geführt [6].

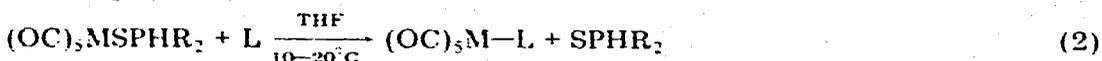
Resultate und Diskussion

Werden die auf photochemischem Wege dargestellten Komplexe $(OC)_5MTHF$ ($M = Cr, Mo, W$) [7–11] bei ca. $10^\circ C$ mit den sekundären Phosphansulfiden R_2HPS ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) gemäss Gl. 1 in THF-Lösung umgesetzt, so erhält



man nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum die gelben, kristallinen, über Schwefel an das Metall gebundenen Pentacarbonyl(diorganylphosphansulfid)-Komplexe des Chrom, Molybdäns und Wolframs. Die Verbindungen lassen sich säulenchromatographisch oder durch vorsichtiges Umkristallisieren unterhalb $20^\circ C$ aus unpolaren Lösungsmitteln reinigen. Der Komplex $(OC)_5MoSPH-(C_2H_5)_2$ konnte allerdings nicht in reiner Form isoliert werden. Die unscharf schmelzenden Verbindungen sind in unpolaren Solventien mässig, in polaren dagegen leicht löslich. Auf Grund dieser Schmelzintervalle liegt die Vermutung nahe, dass sich die analytisch und spektroskopisch reinen Verbindungen chemisch verändern.

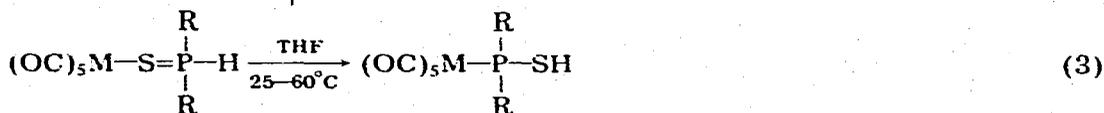
Die Labilität der Metall-Schwefel-Bindung lässt sich durch einfache, bereits bekannte Substitutionsreaktionen [12,13] zeigen. So bewirkt das Einleiten von CO in Lösungen der Komplexe die Rückreaktion zu den Hexacarbonylen, ebenso wird das sekundäre Phosphansulfid leicht durch PR_3 oder AsR_3 ($R = C_6H_5$) verdrängt (Gl. 2).



($L = CO, PR_3, AsR_3$)

Wie bei anderen Pentacarbonyl(VIb)metall-Komplexen [14,15] sind auch hier die beiden Molybdänverbindungen $(OC)_5MoSPHR_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$), welche sich selbst schon bei $-30^\circ C$ nach zwei Tagen, bei $10^\circ C$ nach wenigen Stunden unter Zersetzung rotviolett verfärben, wesentlich instabiler als die bei $-30^\circ C$ unter Stickstoff unzerstört haltbaren Chrom- und Wolframverbindungen. Alle S-verbrückten Komplexe kristallisieren sehr gut, bei Chrom und Wolfram erhält man Nadeln von mehreren mm Länge.

Erwärmt man eine Lösung der S-verbrückten Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe $(OC)_5MSPHR_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$), so beobachtet man eine langsame Aufhellung von gelb nach hellgelb. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man hellgelbe Verbindungen, bei denen es sich auf Grund spektroskopischer Untersuchungen um die P-isomeren Pentacarbonyl(diorganylmercaptophosphan)-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs handelt, deren Eigenschaften denen der bereits beschriebenen S-Isomeren in Tabelle 1 vergleichend gegenübergestellt sind.



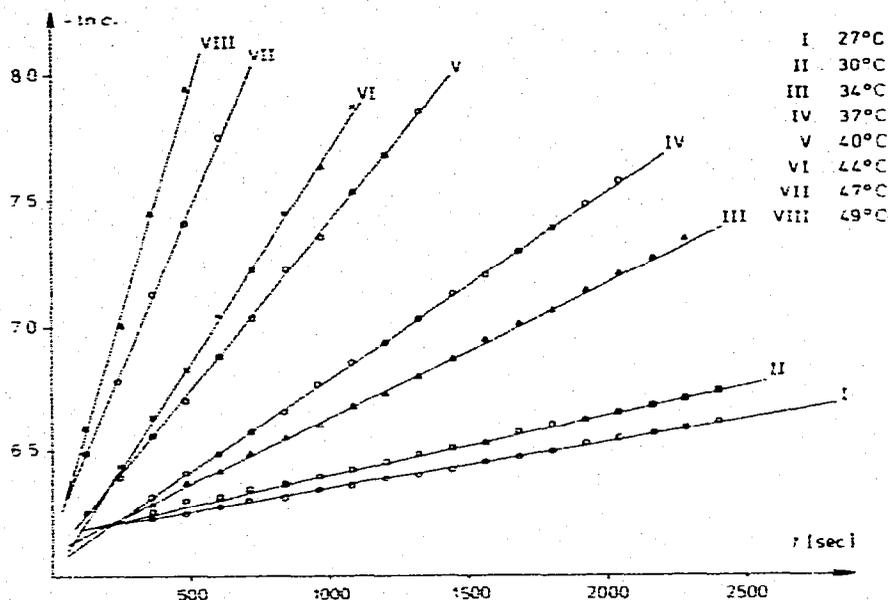


Fig. 2. Logarithmische Konzentrationsabnahme von $(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$ in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

Freiheitsgrade und damit zu einer negativen Aktivierungsentropie führen. Es liegt nahe, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gegenüber dem freien Liganden im Komplex nunmehr aktivierte Wasserstoff als Proton an den Schwefel wandert und sich synchron hierzu die Metall-Schwefel-Bindung löst. In einem schnell verlaufenden zweiten Schritt erfolgt dann die nukleophile Addition des Phosphors an das Metall. Die Annahme von dissoziativen Mechanismen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist mit den beobachteten Aktivierungsparametern in Übereinstimmung zu bringen. Ein vergleichbarer Mechanismus mit Aktivierungsparametern in derselben Größenordnung [19] wurde auch früher bei der Nitrito-Nitro-Isomerie [20,21] festgestellt.

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER REAKTION $(OC)_5CrSPH(CH_3)_2 \rightarrow (OC)_5CrP(CH_3)_2SH$

Temperatur (°C)	Geschwindigkeitskonstanten ($Mol\ l^{-1}\ sec^{-1}$) $\times 10^{-3}$
27	1.905
30	2.500
34	5.385
37	8.330
40	13.366
44	16.988
47	24.915
49	36.360

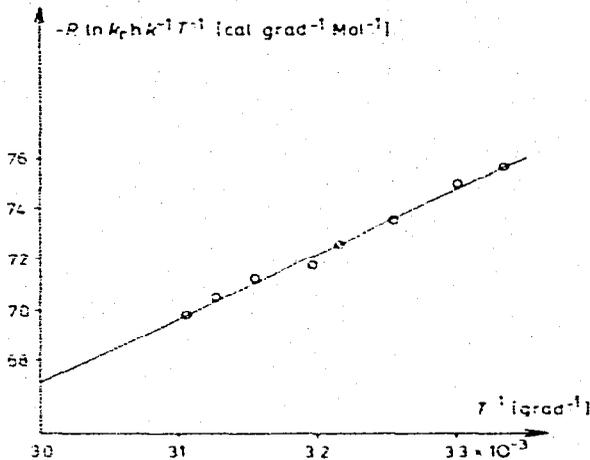


Fig. 3. Ermittlung der Aktivierungsparameter der Reaktion $(OC)_5CrSPH(CH_3)_2 \rightarrow (OC)_5CrP(CH_3)_2SH$.

1H - und ^{31}P -NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten, welche sich aus den 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der bindungsisomeren S- und P-verknüpften Komplexe $(OC)_5MSPHR_2$ und $(OC)_5MPR_2SH$ ($M = Cr, Mo, W$; $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) ergeben, sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Das Signalmuster der Liganden $SPHR_2$ in den schwefelverbrückten Komplexen $(OC)_5MSPHR_2$ ist gegenüber dem der entsprechenden freien Diorganylphosphansulfide nahezu unverändert. Man findet in allen Fällen eine grosse Kopplungskonstante $J(PH)$ von 400–500 Hz, welche für direkt an den Phosphor gebundene Wasserstoffatome charakteristisch ist [22]. Bei den Methylderivaten spaltet das Dublett der PH-Protonen durch Kopplung mit den sechs äquivalenten Protonen der beiden Methylgruppen in ein Septett auf. Für die Protonen der CH_3 -Gruppen beobachtet man entsprechend ein Dublett von Dubletts (vgl. Fig. 4).

In Aceton- d_6 , in dem alle Verbindungen vermessen wurden (vgl. Tabelle 3), ist ausschliesslich eine Tieffeldverschiebung der Signalgruppen gegenüber dem freien Liganden festzustellen, die bei alleiniger Betrachtung nur des lokalen diamagnetischen Terms auch zu erwarten ist, da die Nachbarschaft der elektro-negativen $M(CO)_5$ -Gruppen eine Entschirmung der Protonen bewirkt. Diese Tieffeldverschiebung ist von der Art des Zentralatoms nur wenig abhängig und bewegt sich bei den PH-Protonen zwischen 0.1 und 0.3 ppm und bei den Protonen der Methylgruppen um 0.3 ppm. Als metallspezifisch erweisen sich dagegen die Kopplungskonstanten $J(PH)$, welche in der Reihe $Cr < Mo < W$ um jeweils 3–6 Hz zunehmen.

Überraschend auffällige Differenzen zu den Messergebnissen der Komplexe in Aceton- d_6 zeigen sich in anderen Lösungsmitteln, während die Lage der Signalgruppen in den entsprechenden freien Liganden zunächst nur wenig verändert ist. Man beobachtet insbesondere in Benzol eine Hochfeldverschiebung aller Signale. Die durch das aromatische Lösungsmittel induzierte Verschiebung [23], welche in gleicher Weise von Alkylisocyanato-Komplexen des Chromcarbonyls

TABELLE 3

 $^1\text{H-NMR}$ (int. Stand. TMS)- UND $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ext. Stand. H_3PO_4)-SPEKTREN DER LIGANDEN R_2HPS UND DER BINDUNGSISOMEREN KOMPLEXE $(\text{OC})_5\text{MSPHR}_2$ UND $(\text{OC})_5\text{MPR}_2\text{SH}$

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta(\text{PH})$ bzw. $\delta(\text{SH})$ (ppm)	$\delta(\text{PCH}_3)$ bzw. $\delta(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5))$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)	$J(\text{PCH})$ (Hz)	$J(\text{HPCH})$ (Hz)	$\delta(^{31}\text{P})^a$ (ppm)
$(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$	Aceton- d_6	-6.9	-1.8	453	14	4.5	-4.2
$(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$	CDCl_3	-7.0	-1.8	451	14	4.5	
$(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$	C_6D_6	-6.8	-1.5	452	14.5	4.5	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$	Aceton- d_6	-8.1	-7.3 -8.1	475			-20.7
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$	CDCl_3	-8.0	-7.4 -8.0	466			
$(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$	Aceton- d_6	-7.2	-2.1	474	14	4.5	-22.5
$(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$	CDCl_3	-6.7	-2.0	467	14	4.5	
$(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$	C_6D_6	-5.7	-1.0	474	14	4.5	
$(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Aceton- d_6	-6.7	Multipllett	408			
$(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Aceton- d_6	-8.3	-7.3 -8.0	497			-33.6
$(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	CDCl_3	-7.8	-7.2 -8.0	478			
$(\text{OC})_5\text{MoSPH}(\text{CH}_3)_2$	Aceton- d_6	-7.0	-2.1	480	14.5	4.5	-23.0
$(\text{OC})_5\text{MoSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Aceton- d_6	-8.4	-7.4 -8.0	500			-33.8
$(\text{OC})_5\text{WSPH}(\text{CH}_3)_2$	Aceton- d_6	-7.0	-2.1	483	14.5	4.5	-24.6
$(\text{OC})_5\text{WSPH}(\text{CH}_3)_2$	C_6D_6	-5.6	-0.9	478	13.5	4.5	
$(\text{OC})_5\text{WSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Aceton- d_6	-8.4	-7.4 -8.0	506			-35.1
$(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	Aceton- d_6	-3.4	-2.0		6		-58.2
$(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	CDCl_3	-2.1	-1.9		6		
$(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	CS_2	-2.1	-1.9		6		
$(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SH}$	CDCl_3	-2.0	^b				
$(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$	Aceton- d_6	-3.6	-7.4 -7.9				-74.4
$(\text{OC})_5\text{MoP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	Aceton- d_6	-3.3	-2.0		6		-28.7
$(\text{OC})_5\text{MoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$	Aceton- d_6	-4.2	-7.4 -8.0				-49.2
$(\text{OC})_5\text{WP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	Aceton- d_6	-3.0	-2.0		6		-3.7
$(\text{OC})_5\text{WP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$	Aceton- d_6	-4.2	-7.4 -8.2				-21.3 ^c

^a Lösung, THF. ^b $\delta(-\text{CH}_2) = -1.9$ ppm, $\delta(-\text{CH}_3) = -1.3$ ppm. ^c $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{W}) = 360$ Hz.

[24] und von Trimethylphosphansulfid [25] oder tertiären Phosphanchalkogenid-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs [13] bekannt ist, wird im komplexierten Zustand grösser als im freien Ligand.

In den ^1H -breitbandenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren der S-Isomeren beobachtet man jeweils ein Signal, welches im Falle von $\text{R} = \text{CH}_3$ um ca. 20 ppm und für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ um ca. 14 ppm im Vergleich zum freien Liganden nach tiefem Feld verschoben, jedoch nahezu unabhängig von der Art des Metalls ist. Der geringe Einfluss des Metalls lässt sich durch dessen relativ grosse Distanz zu den hier untersuchten Atomen Phosphor und Wasserstoff erklären. Wie auch aus anderen Untersuchungen bekannt ist [13], erweist sich der Schwefel als Barriere für spezifische Einflüsse des Metalls auf den Phosphor. Die Verschiebung des ^{31}P -Signals nach tieferem Feld durch Koordination der Liganden an das Übergangsmetall ist demnach nur als Folge der σ -Donor-Funktion des Schwefels und der daraus resultierenden Entschirmung des Phosphors, also als diamagnetischer Effekt, anzusehen. Nachdem das ^{31}P -Signal von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$ infolge der elektro-negativen C_6H_5 -Gruppe ohnehin schon im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ bei tieferem Feld erscheint, ist naturgemäss auch eine geringere Tieffeldverschiebung bei Koordinierung von aromatischen Phosphansulfiden zu erwarten. Die in der

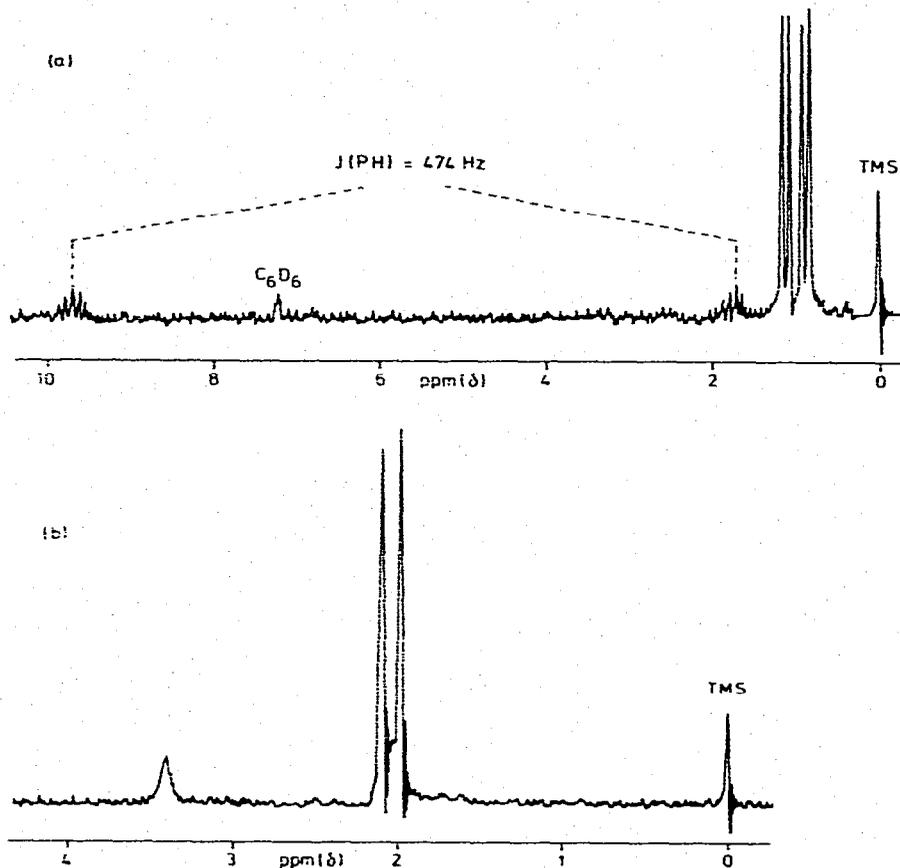


Fig. 4. ¹H-NMR-Spektren der bindungsisomeren Komplexe (OC)₅CrSPH(CH₃)₂ (a) und (OC)₅CrP(CH₃)₂SH (b).

Reihe Cr < Mo < W bei Methyl- und Phenylderivaten zunehmende geringfügige Verschiebung nach tieferem Feld ist darüberhinaus in qualitativer Übereinstimmung mit den in gleicher Richtung zunehmenden Kopplungskonstanten $J(\text{PH})$.

Ein völlig anderes Bild zeigen die P-isomeren Komplexe des Typs (OC)₅MPR₂SH (M = Cr, Mo, W; R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅; vgl. Fig. 4).

Ihre ¹H-NMR-Spektren (in Aceton-d₆) zeigen zwischen -3.0 und -4.2 ppm im Gegensatz zu den entsprechenden Mangankomplexen (OC)₄XMnPR₂SH (X = Cl, Br, J; R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅) [4,26] nur einen Peak, der dem SH-Proton zuzuordnen ist. Das Proton sollte eigentlich eine β-Kopplung mit einer Konstanten von 5–20 Hz [27,28] mit ³¹P zeigen; dennoch beobachtet man stets nur eine einfache, etwas verbreiterte Absorption. Die Ursache für diese Entkopplung dürfte auf einen schnellen Austausch dieser Protonen zurückzuführen sein. Nimmt man das ¹H-NMR-Spektrum bei -30°C auf, so ändert sich dieses allerdings nur insofern, als der Peak geringfügig breiter wird. Vermutlich liegen die gleichen Verhältnisse vor wie bei Äthanol, in dem das OH-Proton ebenfalls nur als Singulett erscheint [29] oder wie in dem ähnlichen Molybdän-Komplex (OC)₅MoP(C₆H₅)₂OH [30], der für das OH-Proton ebenfalls keine Kopplung mit ³¹P zeigt. Der schnelle

Austausch des Protons in den P-isomeren Komplexen lässt sich durch Zugabe von wenig D_2O zu einer Aceton- d_6 -Lösung zeigen, die zu einem sofortigen Verschwinden des SH-Signals führt.

Die vom Koordinationszentrum wenig abhängige Lage der SH-Signale ist gegenüber dem PH-Proton des jeweils entsprechenden Komplexes um 3–4 ppm nach höherem Feld verschoben. Eine bemerkenswerte Änderung erfährt auch die Kopplungskonstante $J(PCH)$ in den Methylderivaten. Während sie bei den S-Isomeren ziemlich konstant 14 Hz beträgt, fällt sie bei den P-Isomeren bis auf 6 Hz ab. Aus einer Reihe von Phosphorverbindungen geht hervor [31], dass die Grösse dieser Kopplung unter anderem einen Massstab für die Entschirmung des Phosphors darstellt und mit zunehmendem positiven Charakter des Phosphoratoms kleiner wird.

Die 1H -breitbandenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren der P-Isomeren $(OC)_5MPR_2SH$ zeigen erwartungsgemäss je ein ^{31}P -Signal, dessen chemische Verschiebung eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Art des Zentralmetalls aufweist. In der Reihe $W < Mo < Cr$ ist eine zunehmende Verschiebung nach tiefem Feld um jeweils nahezu konstante Werte von 25–30 ppm festzustellen. Dieser durch Nachbaranisotropie gedeutete Effekt [32] ist somit bei den in Tabelle 3 aufgeführten Kernresonanzuntersuchungen die am deutlichsten vom Metall beeinflusste Messgrösse.

IR- und Raman-Spektren

Die Spektren der S-verknüpften Komplexe $(OC)_5MSPHR_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; vgl. Tabelle 4) sind im 5μ -Bereich durch fünf intensive Absorptionen gekennzeichnet (vgl. Fig. 5). Die C_{4v} -Lokalsymmetrie der $M(CO)_5$ -Gruppierung, die zu drei IR-aktiven Banden der Rassen $\Gamma = 2A_1 + E$ führen müsste [33], wird also durch den aus der C_4 -Achse ragenden nichtlinearen Liganden erniedrigt. Die entartete Streckschwingung der vier äquatorialen CO-Gruppen, die bei reiner C_{4v} -Symmetrie äquivalent sind, ist hier in zwei intensive Absorptionen aufgespalten. Durch die Verzerrung der C_{4v} -Symmetrie erscheint zudem im Spektrum die eigentlich IR-verbotene B_1 -Schwingung mit mittlerer bis hoher Intensität. Die der Streckschwingung der zum Phosphansulfid *trans*-ständigen CO-Gruppe entsprechende A_1 -Bande kann als Sonde für die π -Acceptoreigenschaften des Liganden angesehen werden. Ihre relativ langwellige Lage ist charakteristisch für Komplexe, an deren Koordinationszentrum ein Ligand direkt über Schwefel gebunden ist [13,34]. Nach schon früher von Orgel [35] und anderen Autoren [36] angestellten Überlegungen beträgt das Integrationsverhältnis der Absorption der E -Schwingung zur Summe der beiden Banden der A_1 -Schwingungen in der Regel etwa 4 : 1, wobei die Bande der längerwelligen A_1 -Schwingung, die der axialen CO-Gruppe entspricht, im allgemeinen den grössten Teil des restlichen Fünftels an Intensität besitzt. Dies trifft bei den hier dargestellten S-isomeren Komplexen zu (vgl. Fig. 5) und mag gleichzeitig als Zuordnungshilfe dienen.

Die IR-Absorptionen der CO-Valenzschwingungen von tertiären Phosphanchalkogenid-Komplexen des Chroms und Wolframs, die den Frequenzen der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ähnlich sein sollten, wurden von Ainscough [13] und Boorman [34] teilweise unterschiedlich angegeben. Aufgrund

weitgehender Übereinstimmung unserer Spektren mit den Daten von Ainscough ist dessen Interpretation wahrscheinlicher. Bei den S-isomeren Molybdänverbindungen lässt sich die Bande für die B_1 -Schwingung nur schwierig festlegen, da sie infolge rascher Zersetzung der Komplexe in Lösung bald durch die intensive Absorption der T_{1u} -Schwingung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ verdeckt wird.

Eine in allen Spektren der S-verbrückten Komplexe $(\text{OC})_5\text{MSPHR}_2$ zu beobachtende schwache Absorption zwischen 2300 und 2380 cm^{-1} entspricht der P—H-Valenzschwingung. Sie ist gegenüber dem freien Liganden nur wenig und nicht spezifisch verändert. Dagegen zeigen, wie erwartet, die P—S-Valenzschwingungen, deren Zuordnung in Tabelle 4 angegeben ist, bei Komplexbildung eine langwellige Verschiebung gegenüber den freien Liganden, entsprechend einer Abnahme der Bindungsordnung durch den elektronegativen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Rest. Diese Verschiebung beträgt 30–40 cm^{-1} bei den Alkyl- und ca. 80 cm^{-1} bei den entsprechenden Phenylderivaten. Sie liegt in ähnlicher Grössenordnung bei der Koordination tertiärer Phosphansulfide an Chrom und Wolfram [13,34] sowie an Metallen in höheren Oxidationsstufen [37–40]. Die Metall-Schwefel-Schwingungen sind nur für die Chromverbindungen eindeutig zuzuordnen, da im Erwartungsbereich der Molybdän- und Wolfram-Schwefel-Banden bereits die komplexen Gerüst- und Gitterschwingungen auftreten, die eine Zuordnung im festen Zustand erschweren. In Fig. 6a ist das FIR-Spektrum von $(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$ [41] abgebildet, aus dem die Lage der Chrom-Schwefel- und Chrom-Kohlenstoff-Schwingungen zu entnehmen ist. Die in CCl_4 bei 0°C vorgenommene Messung erlaubt aufgrund ihrer guten Auflösung eine Zuordnung der M—C-Streckschwingungen, wie sie von Dobson [42] im Rahmen von Raman- und Polarisationsmessungen für $(\text{OC})_5\text{CrL}$ -Komplexe durchgeführt wurde. Danach treten hier die Cr—C-Absorptionen in umgekehrter Reihenfolge wie die symmetri gleichen C—O-Banden im 5μ -Bereich auf.

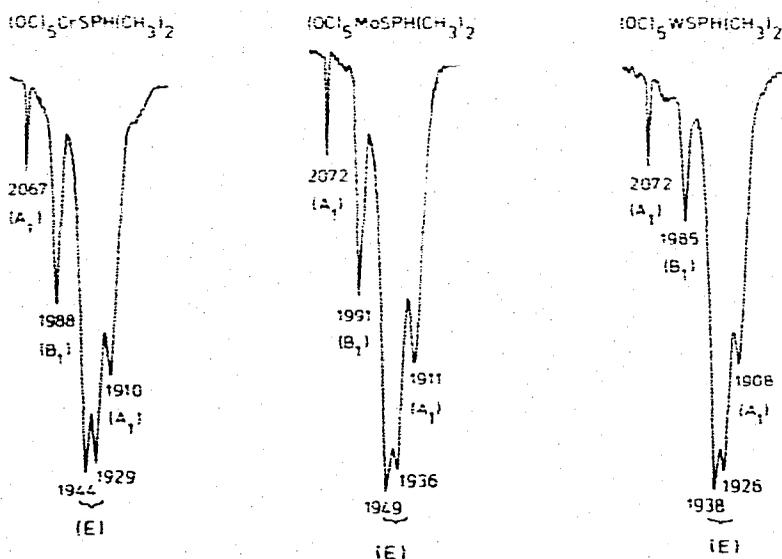


Fig. 5. $\nu(\text{C—O})$ -Valenzschwingungen der Komplexe $(\text{OC})_5\text{MSPH}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$): Phase: Lösung CCl_4 .

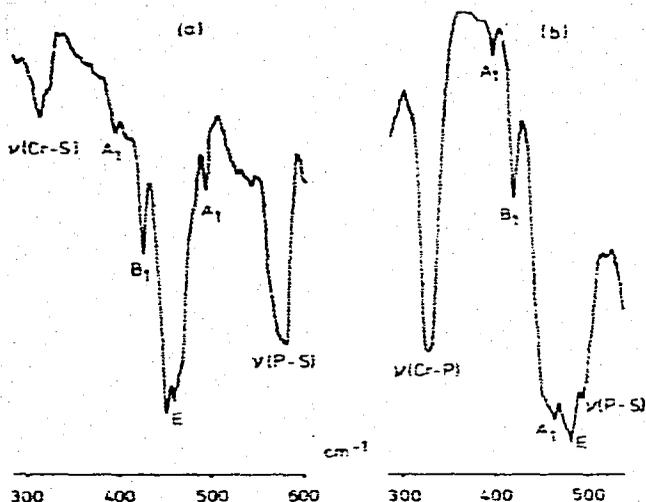


Fig. 6. FIR-Spektren von $(OC)_5CrSPH(CH_3)_2$ (a) und $(OC)_5CrP(CH_3)_2SH$ (b) (Durchflussküvette 0°C; Phase: Lösung CCl_4).

In Tabelle 4 sind auch die C—O-Frequenzen der P-verbrückten Komplexe $(OC)_5MPR_2SH$ angegeben. In den Methylverbindungen treten neben einer sehr wenig intensiven B_1 -Schwingung, die entweder auf geringfügige Erniedrigung der C_{4v} -Symmetrie zurückzuführen oder nach Kettle [43] auch ohne derartige Verzerrung zu erklären ist, drei scharfe Absorptionen auf (vgl. Fig. 7), denen die Symmetrierassen $2A_1 + E$ entsprechen.

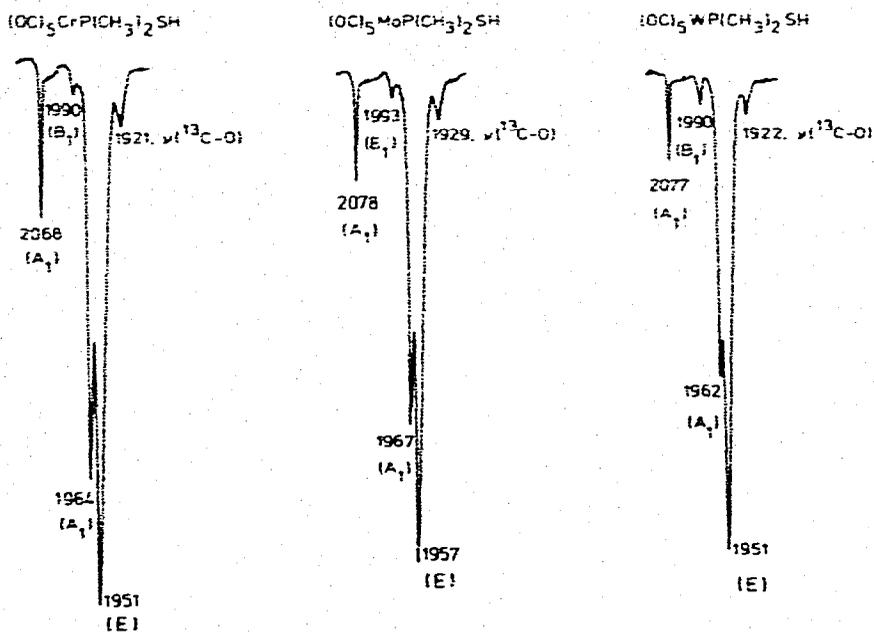


Fig. 7. $\nu(C-O)$ -Valenzschwingungen der Komplexe $(OC)_5MP(CH_3)_2SH$ (M = Cr, Mo, W); Phase: Lösung n-Hexan.

TABELLE 4

$\nu(\text{C}-\text{O})$ -VALENZSCHWINGUNGEN DER BINDUNGSISOMEREN KOMPLEXE $(\text{OC})_3\text{MSPH}_2$ (Lösung CCl_4) UND $(\text{OC})_3\text{MPR}_2\text{SH}$ (Lösung n-Hexan) MIT DEN ZUGEHÖRIGEN COTTON-KRAHIANZEL-KRAFTKONSTANTEN (in mdyn \AA^{-1}) SOWIE $\nu(\text{O}-\text{S})$ (FEST/KBR) (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{C}-\text{O})$ (A)	$\nu(\text{C}-\text{O})$ (B)	$\nu(\text{C}-\text{O})$ (E)	$\nu(\text{C}-\text{O})$ (A)	k_1	k_2	k_3	$\nu(\text{O}-\text{S})$
$(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$								595 ^a
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HPS}$								587 ^a
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$								636
$(\text{OC})_3\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$	2067m	1988st	1944sst/1929sst	1910st	14,91	15,79	0,32	563
$(\text{OC})_3\text{CrSPH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2065m	1988st	1944sst/1928sst	1908st	14,88	15,77	0,32	557 ^a
$(\text{OC})_3\text{CrSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2070m	1986m	1946sst/1930sst	1909st	14,90	15,82	0,33	645
$(\text{OC})_3\text{MoSPH}(\text{CH}_3)_2$	2072m	1991st	1949sst/1936sst	1911st	14,92	15,88	0,32	540
$(\text{OC})_3\text{MoSPH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2076m	1987st	1949sst/1940sst	1910st	14,91	15,92	0,33	568
$(\text{OC})_3\text{WSPH}(\text{CH}_3)_2$	2072m	1986m	1938sst/1926sst	1908st	14,89	14,76	0,34	569
$(\text{OC})_3\text{WSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2072m	1984m	1942sst/1930sst	1908st	14,89	15,81	0,34	552
$(\text{OC})_3\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	2068m	1990ss	1951sst	1964st	15,79	15,93	0,28	490
$(\text{OC})_3\text{CrP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SH}$	2068m	1988s	1948sst	1958st	15,69	15,90	0,29	500 ^a
$(\text{OC})_3\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$	2069m	1989s	1955sst	1955sst	15,62	15,99	0,28	508
$(\text{OC})_3\text{MoP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	2078m	1993ss	1957sst	1967st	15,84	16,05	0,29	485
$(\text{OC})_3\text{MoP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SH}$	2075m	1990s	1953sst	1960st	15,72	15,99	0,29	490 ^a
$(\text{OC})_3\text{MoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$	2075m	1991st	1957sst	1957sst	15,66	16,04	0,29	503
$(\text{OC})_3\text{WP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$	2077m	1990ss	1951sst	1962st	15,77	15,98	0,30	484
$(\text{OC})_3\text{WP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$	2078m	1986s	1950sst	1950sst	15,56	15,98	0,31	509

^a Phase: Film.

Die gegenüber den S-Isomeren um ca. 40–50 cm^{-1} kurzwellig verschobene Bande der A_1 -Schwingung der axialen CO-Gruppe unterstreicht das wesentlich erhöhte π -Acceptorvermögen phosphorverbrückter Liganden und demzufolge deren verstärkte Metall–Ligand-Bindung, auf die die experimentellen Befunde bereits hingewiesen haben. Diese A_1 -Bande ist im Falle von $R = C_6H_5$ durch die intensive Absorption der E-Schwingung verdeckt.

Es ist zunächst überraschend, dass die Spektren der Alkyl- im Vergleich zu den Phenylderivaten kurzwelligere Absorptionen für die A_1 -Schwingung aufweisen. Bei Trialkyl- bzw. Triarylphosphan-Komplexen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt [33,44]. Sobald jedoch Diorganophosphane mit einem elektronegativeren funktionellen Rest, wie $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$ usw. [17,30] vorliegen, erhöhen sich die π -Acceptoreigenschaften der Liganden mit Alkyl- gegenüber denjenigen mit Arylgruppen, verbunden mit kurzwelligeren Absorptionen. Die hier vorliegende funktionelle SH-Gruppe fügt sich in die Reihe der oben aufgeführten Reste zwanglos ein. Ansätze zu quantitativer Behandlung dieses Phänomens sind neben anderen die Ermittlung der $\text{p}K_b$ -Werte der freien Liganden [45] wie auch die aus den Photoelektronenspektren der freien Liganden zu entnehmenden Ionisierungspotentiale des Elektronenpaares am Phosphor [46]. Diese Methoden versagen hier allerdings, da die untersuchten Liganden im freien Zustand nicht existent sind.

Nach der Näherungsmethode von Cotton und Kraihanzel [47] wurden aus den A_1 - und E-Schwingungen der S- und P-isomeren Komplexe die Kraftkonstanten der C–O-Valenzschwingungen berechnet.

Wie sich aus der Tabelle 4 ergibt, ist k_1 , als Mass für die π -Acceptorstärke des Liganden in $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen [48], innerhalb enger Grenzen für alle S-Isomeren nahezu konstant und befindet sich etwa in der Mitte zwischen den Werten für Phosphan-Komplexe [49] und über Sauerstoff und nichtaromatische, über Stickstoff koordinierte Verbindungen [49,50]. Ausserdem liegen die Werte für k_1 bei vergleichbaren tertiären Phosphansulfid-Komplexen [13,34] weitgehend im selben Bereich, nämlich zwischen 14.85 und 14.95 $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$. Die Wechselwirkungskraftkonstante k_i ändert sich innerhalb der S-Isomeren ebenfalls nur wenig. Die Kraftkonstante k_2 der vier äquatorialen CO-Gruppen nimmt, wie bei allen Pentacarbonyl(VIb)metall-Verbindungen im Falle von Molybdän stets einen höheren Wert an als bei analogen Chrom- und Wolframderivaten.

Die gegenüber den S-verbrückten Komplexen wesentlich erhöhten π -Acceptor-eigenschaften der koordinierten Mercaptophosphan-Liganden äussern sich durch die um durchschnittlich 0.8 $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$ erhöhten Kraftkonstanten k_1 , während sich eine geringere Wechselwirkung der CO-Gruppen durch die etwas kleineren Werte von k_i andeutet. Die geringere π -Acceptorstärke der Diphenylmercaptophosphane gibt sich in den gegenüber den Methylverbindungen um ca. 0.2 $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$ kleineren Kraftkonstanten k_1 zu erkennen.

Wie aus Fig. 7 ersichtlich, ist die scharfe Absorption der E-Schwingung in den P-Isomeren noch von einem Satelliten begleitet, der um ca. 30 cm^{-1} nach niedrigen Wellenzahlen verschoben ist. Nachdem aufgrund von Intensitätsüberlegungen [35,36] eine Zuordnung als A_1 -Bande nicht in Frage kommt, handelt es sich wahrscheinlich um die intensivste ^{13}C -O-Schwingung, die wegen vier äquatorialer CO-Gruppen mit einer Intensität von 4.4% der intensiven E-Schwingung auftritt [51]. Diese Satelliten sind hier insofern gut zuzuordnen, als keine zur

E-Schwingung längerwellige Absorption erscheint und durch das unpolare Lösungsmittel n-Hexan gute Auflösung erhalten wird. Die trotzdem etwas verbreiterte Bande ist darauf zurückzuführen, dass neben $^{13}\text{C}-^{16}\text{O}$ im selben Bereich auch $^{12}\text{C}-^{18}\text{O}$, allerdings nur mit einem Viertel der Intensität von $^{13}\text{C}-^{16}\text{O}$, zu erwarten ist [51].

Als weiteres Charakteristikum der P-Isomeren bietet sich in den Schwingungsspektren die S—H-Valenzschwingung an. Diese Absorption erscheint in den IR-Spektren mit geringer und vergleichsweise grösserer Intensität in den Raman-Spektren (im Ramanspektrum beobachtet man für $\text{R} = \text{CH}_3$ $\nu(\text{S}-\text{H})$ bei $2550-2555\text{ cm}^{-1}$, für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ bei 2535 cm^{-1} ; Phase: Lösung CH_3CN). Ihre Lage lässt keinen Zusammenhang mit der Art des Zentralmetalls erkennen, wohl aber mit dem Organorest des Phosphans. So erscheint sie im IR-Spektrum für die Alkylderivate bei 2560 cm^{-1} und für die Arylphosphan-Komplexe bei 2540 cm^{-1} . Diese S—H-Valenzschwingungen sind demfolge um 200 cm^{-1} kurzweiliger als die P—H-Absorptionen und auch um 100 cm^{-1} kurzweiliger als die S—H-Banden in den entsprechenden P-isomeren Mangankomplexen $(\text{OC})_3\text{XMnPR}_2\text{SH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) [4,27].

$\nu(\text{P}-\text{S})$ ist sowohl in den IR- als auch in den Raman-Spektren gut zuzuordnen (vgl. Tabelle 4). Das Absinken der Bindungsordnung zwischen Phosphor und Schwefel in den Mercaptophosphan-Komplexen lässt sich aus der Lage der Absorption der P—S-Valenzschwingung entnehmen, die gegenüber den freien Liganden um 100 cm^{-1} für $\text{R} = \text{CH}_3$ bzw. um 120 cm^{-1} für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ und gegenüber den S-Isomeren um 50 cm^{-1} nach langen Wellen verschoben ist.

In Fig. 6b ist das FIR-Spektrum von $(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ [41] als typischem Vertreter der P-Isomeren abgebildet. Neben den Cr—C-Banden [42] findet man auch die Absorption für die Cr—P-Valenzschwingung, die, wie erwartet und bei vergleichbaren Mangankomplexen [4,27] beobachtet, aufgrund höherer Bindungsordnung kurzweiliger als die Cr—S-Schwingung im isomeren Komplex erscheint.

In Tabelle 5 sind einige wichtige Grundschnwingungen der S- und P-isomeren Komplexe angegeben. Neben den schon aufgeführten signifikanten Unterschieden im C—O-, P—S-, S—H-, und P—H-Valenzschwingungsbereich zeigt der Ligand, unabhängig vom Metall, noch weitere deutliche Veränderungen in den Spektren, je nachdem ob er als Phosphansulfid oder als Mercaptophosphan an das Metall gebunden vorliegt.

Während man $\rho(\text{CH}_3)$ im Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ bei 1016 und 995 cm^{-1} beobachtet, fallen diese Absorptionen bei den S-isomeren Komplexen auf 990 bzw. 943 cm^{-1} und den P-Isomeren auf 950 bzw. 910 cm^{-1} ab. Die relativen Intensitäten zueinander bleiben dabei erhalten. Denselben Gang nehmen die Absorptionen der symmetrischen PC_2 -Valenzschwingungen, die in der gleichen Reihenfolge von 740 auf 720 und 690 cm^{-1} sinken. Die Banden für $\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$ sind jedoch in den S-Isomeren mit ca. 763 cm^{-1} um etwa 8 cm^{-1} kurzweiliger als im freien Liganden, während sie in den P-isomeren Verbindungen mit 728 cm^{-1} wieder den kleinsten Wert annehmen.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Komplexe $(\text{OC})_5\text{MTHF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) erfolgt in einem thermostatisierbaren Gefäss mit einer Hg-Tauchlampe "Original Hanau, TQ

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE GRUNDSCWINGUNGEN (in cm^{-1}) IN DEN IR-SPEKTREN VON $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$, DEN BINDUNGSISOMEREN KOMPLEXEN $(\text{OC})_5\text{NSPH}(\text{CH}_3)_2$ UND $(\text{OC})_5\text{MP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ (M = Cr, W) SOWIE VON $(\text{OC})_5\text{MoP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$

$(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ (Phase: Film)	$(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2$ (fest/KBr)	$(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ (fest/KBr)	$(\text{OC})_5\text{WSPH}(\text{CH}_3)_2$ (fest/KBr)	$(\text{OC})_5\text{WP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ (fest/KBr)	$(\text{OC})_5\text{MoP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ (fest/KBr)	Zuordnung
2922m	300s	2990s	2992s	2976s	2890s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2916m	2920s	2915s	2920s	2915s	2920s	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2370m-st	2390s	2558s	2385s	2558s	2560s	$\nu(\text{S}-\text{H})$
1421st	1410m	1423m	1409m	1424m	1425m	$\nu(\text{P}-\text{H})$
1299st	1300m	1415m	1298m	1410m	1412m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1288m	1300m	1287m	1300m	1302m	$\delta_s(\text{CH}_3)$
		1283m-st	1287m	1286m	1287m	
1016sst	991m-st	949st	1260m	1262m-st	1264m	
965sst	944m-st	910st	987m-st	950st	952m-st	$\rho(\text{CH}_3)$
	892s	892s	943m-st	910st	912m-st	
863m	860ss	840m	860s	840s	840s	?
	825ss, b	798m	810s, b	800m, b	800s	
755m, sch	763s	727m	762s	728s	729s	$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$
740st-sst	722m	693m-st	721m	692m	691m	$\nu_s(\text{PCl}_2)$
	688m-st	671st	597m-st	598st	604m-st	$\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$
	650sst	650sst	582m-st	570st	579st	
595st-sst	563s-m	490st	559m-st	488m-st	485m-st	$\nu(\text{P}=\text{S})$
		Phase: $\text{Lsg.}/\text{CCl}_4$				$\nu(\text{P}-\text{S})$
	482s (A_1)	Phase: $\text{Lsg.}/\text{CCl}_4$				
	450sst	480sst (E)	435m-st	425m-st, b	430st	$\nu(\text{M}-\text{C})$
	438sst } (E)	463st (A_1)				
	415s-m (B_1)	420m (B_1)				
	387ss (A_1)	397s (A_1)				
	300m	327st				$\nu(\text{C}=\text{P})$
						$\nu(\text{C}=\text{S})$

150° unter Inertgasatmosphäre. Die Phosphansulfide $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ [52], $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HPS}$ [53] und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$ [54] werden über die bekannten Literaturvorschriften erhalten, ihre Umsetzung mit den THF-Komplexen erfolgt in Schlenkrohren in gereinigter Stickstoffatmosphäre, die verwendeten Lösungsmittel sind getrocknet und N_2 -gesättigt.

I. Darstellung der S-isomeren Komplexe

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Verbindungen $(\text{OC})_5\text{MSPHR}_2$
($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $M = \text{Cr, Mo, W}$)

Durch 5- bis 8-stündige Bestrahlung von 10 mMol der Hexacarbonyle in 60 ml THF werden die orangefarbenen (Cr , 15°C) bzw. gelben (Mo und W , -10°C) THF-Komplexe $(\text{OC})_5\text{MTHF}$ hergestellt. Anschliessend wird durch Abkühlen der Lösungen auf -35°C nicht umgesetztes Hexacarbonyl ausgefällt und abfiltriert. Unter Rühren gibt man bei 10°C einen Unterschuss von 6 mMol Diorganylphosphansulfid zu. Eine bei Chrom deutliche, bei den anderen Metallen geringe Farbaufhellung der Lösung kommt nach ca. einer halben Stunde zum Stillstand. Bei 0°C wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das Rohprodukt in n-Hexan bei 20°C aufgenommen und zum Auskristallisieren auf -35°C abgekühlt. Die Reinigung kann auch chromatographisch erfolgen unter Verwendung von Benzol als Laufmittel mit N_2 -gesättigtem Al_2O_3 (Akt. III). Die R_f -Werte liegen bei 0.8. Die jeweils angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Phosphansulfid.

(a) *Pentacarbonyl(dimethylphosphansulfid)chrom*. Tiefgelbe nadelförmige Kristalle, die sich an Luft allmählich braungrün verfärben. Einwaage 2.2 g (10 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 0.57 g (6 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$. Ausbeute 1.2 g (70%). (Gef.: C, 29.1; H, 2.7; Cr, 18.0; S, 11.5; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr , 286. $\text{C}_7\text{H}_7\text{CrO}_5\text{PS}$ ber.: C, 29.35; H, 2.45; Cr, 18.17; S, 11.18%; Mol.-Gew., 286.2.)

(b) *Pentacarbonyl(dimethylphosphansulfid)molybdän*. Hellgelbe, sehr rasch zersetzliche Kristalle; für die spektroskopischen Untersuchungen wurde deshalb direkt das Rohprodukt verwendet. Einwaage 2.64 g (10 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 0.57 g (6 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$. Ausbeute ca. 1.2 g an Rohprodukt (60%). (Gef.: C, 26.3; H, 1.8; S, 9.9; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{98}Mo , 332. $\text{C}_7\text{H}_7\text{MoO}_5\text{PS}$ ber.: C, 25.45; H, 2.12; S, 9.69%; Mol.-Gew., 330.1.)

(c) *Pentacarbonyl(dimethylphosphansulfid)wolfram*. Gelbe nadelförmige Kristalle. Einwaage 3.52 g (10 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 0.57 g (6 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$. Ausbeute 1.5 g (60%). (Gef.: C, 20.0; H, 0.7; S, 7.5; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{183}W , 418. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{PSW}$ ber.: C, 20.10; H, 1.67; S, 7.66%; Mol.-Gew. 417.9.)

(d) *Pentacarbonyl(diäthylphosphansulfid)chrom*. Die ölige tiefgelbe Verbindung kristallisiert bei -35°C in langen Nadeln. Die Reinigung erfolgt auf einer kurzen Säule. Einwaage 2.2 g (10 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 0.73 g (6 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HPS}$. Ausbeute 0.9 g (28%). (Gef.: C, 34.3; H, 3.8; Cr, 17.1; S, 10.0; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr , 314. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{CrO}_5\text{PS}$ ber.: C, 34.37; H, 3.50; Cr, 16.55; S, 10.18%; Mol.-Gew., 314.2.)

(e) *Pentacarbonyl(diphenylphosphansulfid)chrom*. Gelbes amorphes Pulver. Einwaage 2.2 g (10 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 1.3 g (6 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$. Ausbeute 3.0 g (75%). (Gef.: C, 50.0; H, 2.9; Cr, 12.6; S, 7.7; Mol.-Gew. massenspektros-

kop. bez. auf ^{52}Cr , 410. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CrO}_5\text{PS}$ ber.: C, 49.73; H, 2.68; Cr, 12.68; S, 7.80%; Mol.-Gew., 410.2.)

(f) *Pentacarbonyl(diphenylphosphansulfid)molybdän*. Hellgelbes bis farbloses Pulver von geringer Stabilität. Einwaage 2.64 g (10 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_5$ und 1.3 g (6 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$. Ausbeute 0.9 g (20%). (Gef.: C, 43.7; H, 2.7; S, 6.9; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{98}Mo , 454. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{MoO}_5\text{PS}$ ber.: C, 44.91; H, 2.42; S, 7.05%; Mol.-Gew., 454.2.)

(g) *Pentacarbonyl(diphenylphosphansulfid)wolfram*. Gelbes amorphes Pulver. Einwaage 3.52 g (10 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 1.3 g (6 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPS}$. Ausbeute 1.8 g (55%). (Gef.: C, 37.5; H, 1.7; S, 4.9; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{184}W , 452. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{PSW}$ ber.: C, 37.63; H, 2.03; S, 5.90%; Mol.-Gew., 542.1.)

II. Darstellung der P-isomeren Komplexe

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Verbindungen $(\text{OC})_5\text{MPR}_2\text{SH}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$)

Die S-isomeren Komplexe $(\text{OC})_5\text{MSPHR}_2$ werden in THF 2–3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels entstehenden Produkte sind meistens schon rein, insbesondere für Molybdän- und Wolfram-derivate empfiehlt sich jedoch im Falle der Phenylverbindungen aus heissem n-Hexan oder Petroläther (Siedebereich: 60–90°C) umzukristallisieren, während die Alkylverbindungen durch Sublimation gereinigt werden. Die Umlagerung der Alkylphosphansulfid-Komplexe gelingt auch durch Erwärmen bis zum Schmelzen, wobei sich durch gleichzeitige Sublimation die P-Isomeren sehr rein erhalten lassen.

(a) *Pentacarbonyl(dimethylmercaptophosphan)chrom*. Hellgelbe würfelförmige Kristalle. Einwaage 130 mg (0.45 mMol) $(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$. Ausbeute 123 mg (94%). (Gef.: C, 29.2; H, 2.8; Cr, 18.2; S, 11.5; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr , 286. $\text{C}_7\text{H}_7\text{CrO}_5\text{PS}$ ber.: C, 29.35; H, 2.45; Cr, 18.17; S, 11.18%; Mol.-Gew., 286.2.)

(b) *Pentacarbonyl(dimethylmercaptophosphan)molybdän*. Farblose würfelförmige Kristalle. Einwaage 165 mg (0.5 mMol) $(\text{OC})_5\text{MoSPH}(\text{CH}_3)_2$ als Rohprodukt. Ausbeute 50 mg (30%). (Gef.: C, 25.7; H, 1.9; S, 9.8; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{98}Mo , 332. $\text{C}_7\text{H}_7\text{MoO}_5\text{PS}$ ber.: C, 25.45; H, 2.12; S, 9.69%; Mol.-Gew., 330.1.)

(c) *Pentacarbonyl(dimethylmercaptophosphan)wolfram*. Hellgelbe Kristalle. Einwaage 210 mg (0.5 mMol) $(\text{OC})_5\text{WSPH}(\text{CH}_3)_2$. Ausbeute 180 mg (85%). (Gef.: C, 20.1; H, 1.6; S, 7.7; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{184}W , 418. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{PSW}$ ber.: C, 20.10; H, 1.67; S, 7.66%; Mol.-Gew. 417.9.)

(d) *Pentacarbonyl(diäthylmercaptophosphan)chrom*. Gelbe ölige Flüssigkeit, die bei der Destillation an einen auf -30°C gekühlten Finger zu gelben Kristallen erstarrt. Einwaage 200 mg (0.64 mMol) $(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ausbeute 140 mg (70%). (Gef.: C, 34.3; H, 3.7; Cr, 16.8; S, 9.9; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr , 314. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{CrO}_5\text{PS}$ ber.: C, 34.37; H, 3.50; Cr, 16.55; S, 10.18%; Mol.-Gew., 314.2.)

(e) *Pentacarbonyl(diäthylmercaptophosphan)molybdän*. Zu $(\text{OC})_5\text{MoTHF}$ gibt man $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HPS}$ unter Rühren, zieht das Lösungsmittel schnell ab und sublimiert bei 60–70°C. Man erhält eine bei Raumtemperatur flüssige, farblose

Verbindung. Einwaage 2.64 g (10 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 0.73 g (6 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-HPS}$. Ausbeute 550 mg (26% bez. auf das Phosphansulfid). (Gef.: C, 30.4; H, 3.2; S, 8.8; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{98}Mo , 358. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{MoO}_5\text{PS}$ ber.: C, 30.16; H, 3.07; S, 8.94%; Mol.-Gew., 358.1.)

(f) *Pentacarbonyl(diphenylmercaptophosphan)chrom*. Hellgelbes Pulver. Einwaage 320 mg (0.78 mMol) $(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ausbeute 270 mg (84%). (Gef.: C, 49.6; H, 2.3; Cr, 12.2; S, 8.0; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr , 410. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CrO}_5\text{PS}$ ber.: C, 49.73; H, 2.68; Cr, 12.68; S, 7.80%; Mol.-Gew. 410.2.)

(g) *Pentacarbonyl(diphenylmercaptophosphan)molybdän*. Farbloses, sich auch im Festzustand allmählich rosa bis violett verfärbendes Pulver. Einwaage 400 mg (0.88 mMol) $(\text{OC})_5\text{MoSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ausbeute 160 mg (40%). (Gef.: C, 44.1; H, 2.5; S, 7.2; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{98}Mo , 454. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{MoO}_5\text{PS}$ ber.: C, 44.91; H, 2.42; S, 7.05%; Mol.-Gew., 454.2.)

(h) *Pentacarbonyl(diphenylmercaptophosphan)wolfram*. Hellgelbes Pulver. Einwaage 365 mg (0.67 mMol) $(\text{OC})_5\text{WSPH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ausbeute 230 mg (63%). (Gef.: C, 37.3; H, 2.3; S, 6.0; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf ^{184}W , 542. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{PSW}$ ber.: C, 37.63; H, 2.03; S, 5.90%; Mol.-Gew., 542.1.)

III. Umsetzung der Komplexe $(\text{OC})_5\text{CrPR}_2\text{Cl}$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) mit H_2S

Die Verbindungen $(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ [55] und $(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ [56] werden nach dem indirekten photochemischen Verfahren von Strohmeier [9] dargestellt. Ca. 10 mMol der Komplexe werden in 50 ml Äther gelöst und mit 1.01 g (10 mMol) Triäthylamin versetzt. In diese Lösung wird über eine Tauchfritte mehrfach über CaCl_2 getrocknetes H_2S innerhalb einer Stunde eingeleitet. Von einem farblosen Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Anschliessend unterwirft man im Falle der Methylverbindung das ölige Rohprodukt der Sublimation, wobei hellgelbe Kristalle in einer Ausbeute von 30% entstehen. Das Phenylderivat wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt, man bekommt ein hellgelbes Pulver in einer Ausbeute von 25%.

Die IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen beider Verbindungen zeigen ihre eindeutige Identität mit den schon beschriebenen Komplexen $(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ und $(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SH}$.

IV. Bestimmung der kinetischen Daten

Fünf Eichmessungen bei Konzentrationen von $3.34 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ bis $5.665 \times 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ ergaben, dass die Intensität der langwelligen A_1 -Schwingung von $(\text{OC})_5\text{CrSPH}(\text{CH}_3)_2$ dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht. Die Bestimmung der Konzentrationsänderung als Funktion von Zeit und Temperatur bei der Umlagerung des S- in das P-Isomere $(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ konnte anhand dieser Bande IR-spektroskopisch verfolgt werden, da bei dieser Wellenzahl der entstehende Komplex keine Absorption aufweist. Hierzu wurden kleine Proben von $(\text{OC})_5\text{-CrSPH}(\text{CH}_3)_2$ in einem Lösungsmittelgemisch von THF/ CCl_4 /n-Hexan = 1 : 1 : 1 in thermostatisierbare Küvetten (NaCl) gebracht (Temperaturgenauigkeit $\pm 0.1^\circ\text{C}$). In Abständen von einer Minute wurde jeweils der Bereich von $2000\text{--}1880 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und die Extinktion der A_1 -Schwingung vermessen.

V. ^1H -, ^{31}P -NMR-, Massen-, IR- und Raman-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät A 60 A der Firma Varian bei einer Frequenz von 60 MHz und Tetramethylsilan als internem Standard vermessen. Zur Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren diente ein Multikern-NMR-Spektrometer der Firma Bruker, Modell HFX-90, bei einer Frequenz von 36.431 MHz. Als externer Standard für die Phosphorkernresonanzsignale wurde 85%ige $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$ verwendet.

Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit einem Spektrometer MS 9 AEI Scientific Apparatus, die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer erhalten. Die Ramanspektren wurden mit einem Coderg Spektralphotometer, Modell PH 1, mit Spectra Physics Helium-Neon-Laser vermessen.

Zur Aufnahme der FIR-Spektren diente ein Polytec-FIR 30 Spektrometer mit einer verstellbaren und thermostatisierbaren Durchflussküvette VTK 30. Die Probe wurde hierbei auf 0°C gekühlt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Ausserdem sind wir Herrn Dr. G. Kampfmeier von der Firma Polytec für die Aufnahme der FIR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 K. Sasse, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 212.
- 2 L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 1249.
- 3 E. Lindner und H. Dreher, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 416.
- 4 E. Lindner und H. Dreher, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 331.
- 5 G.M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorous Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972, Vol. 4, S. 501.
- 6 E. Lindner und H. Dreher, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 85.
- 7 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 8 W. Strohmeier und K. Gerlach, *Chem. Ber.*, 94 (1960) 398.
- 9 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 10 M. Wrighton, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 401.
- 11 B. Deubzer und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3276.
- 12 E.W. Ainscough, A.M. Brodie und A.R. Furness, *Chem. Commun.*, (1971) 1357.
- 13 E.W. Ainscough, A.M. Brodie und A.R. Furness, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2360.
- 14 W. Strohmeier, J.F. Gutenberger, H. Blumenthal und G. Albert, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3419.
- 15 A. Terzis und T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 643.
- 16 J. Müller, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 653.
- 17 C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 343.
- 18 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3574.
- 19 F. Basolo und G.S. Hammaker, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 1.
- 20 R.G. Pearson, P.M. Henry, J.G. Bergmann und F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5920.
- 21 F. Basolo und R.G. Pearson, *Mechanismen in der anorganischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 242.
- 22 G. Mavel, in *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 1, S. 251.
- 23 J. Ronayne und H.D. Williams, *Ann. Rev. NMR Spectroscopy*, 2 (1969) 83.

- 24 J.A. Connor, E.M. Jones, G.K. McEwen, M.K. Lloyd und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1246.
- 25 R.S. Armstrong, M.J. Aroney, R.J.W. Le Fevre, R.K. Pierens, J.D. Saxby und C.J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2735.
- 26 H. Dreher, Dissertation, Universität Tübingen, 1975.
- 27 R.A.Y. Jones und A.R. Katritzky, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962), 60.
- 28 J.R. van Wazer und J.H. Letcher, *Topics in Phosphorous Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1967, Vol. 5, S. 221.
- 29 H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, S. 515.
- 30 C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3572.
- 31 E. Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1963, S. 255.
- 32 S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
- 33 D.M. Adams, *Metal Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Ltd., London, 1967, S. 97.
- 34 P.M. Boorman, S.A. Clow, D. Potts und H. Wieser, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 941.
- 35 L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
- 36 T.L. Brown und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 6 (1976) 971.
- 37 A.M. Brodie, S.H. Hunter, G.A. Rodkey, und C.J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2039.
- 38 J.A. Tiethof, A.T. Hetey, P.E. Nicpon und D.W. Meek, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 841.
- 39 E.W. Ainscough, A.M. Prodie und E. Mentzer, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2167.
- 40 M.G. King und G.P. MacQuillan, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 898.
- 41 Fourier Spectrometry Application Note 9 der Fa. Polytec, D-7517 Waldbronn-Karlsruhe, 1975.
- 42 F.R. Young, R.A. Levenson, M.N. Memering und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 8 (1974) 61.
- 43 S.F.A. Kettle und I. Paul, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 15.
- 44 R. Poilblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1301.
- 45 R.J. Angelici und Sr. M.D. Malone, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1731.
- 46 O. Stelzer und E. Unger, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1246.
- 47 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 48 R.A. Brown und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 65.
- 49 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1963) 702.
- 50 C.S. Kraihanzel und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 533.
- 51 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London-New York-San Francisco, 1975, S. 71 und 146.
- 52 K. Sasse in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 212, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- 53 K. Sasse in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 213, Georg Thieme, Verlag, Stuttgart, 1955.
- 54 G. Peters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4751.
- 55 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3261.
- 56 W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2812.