

Journal of Organometallic Chemistry, 235 (1982) 177–196
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIGANDEN

V*. ¹H- UND ¹³C-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN FREIEN UND KOORDINIERTEN THIOCARBAMOYLPHOSPHINEN, -PHOSPHINOXIDEN UND -PHOSPHINSULFIDEN

A. ANTONIADIS, U. KUNZE*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen (Deutschland)

und M. MOLL*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen (Deutschland)

(Eingegangen den 16. März 1982)

Summary

In this paper, the first coherent report on ¹H and ¹³C NMR spectra of heteroallylic thiocarbamoyl phosphine ligands and their manganese and rhenium carbonyl complexes is given. Temperature and field experiments verify the uniform molecular configurations, the secondary thioamides prefer the *Z* form and the *N*-silyl derivatives the *E* form. In the tetracarbonyl and tricarbonyl complexes, the anionic thioformimidate and the neutral thioformamide ligands occupy the sterically favourable *Z* form. In polar solvents (DMSO-*d*₆, acetone-*d*₆) the tricarbonyl halide complexes show a distinct solvent interaction which causes temperature-variable ¹H NMR spectra. The ¹³C NMR spectra show the expected dependence of the δ(C=S) signal and the direct coupling constant ¹J(PC) from the bond degree, and anomalous vicinal P—C—N—C coupling in all secondary thiocarbamoyl phosphines.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird erstmals zusammenhängend über die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der heteroallylischen Thiocarbamoylphosphin-Liganden und ihrer Mangan- und Rheniumcarbonyl-Komplexe berichtet. Temperatur- und Feldexperimente belegen die einheitliche Molekülkonfiguration, wobei die sekundären Thioamide die *Z*-Form und die *N*-Silylderivate die *E*-Form bevorzugen.

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

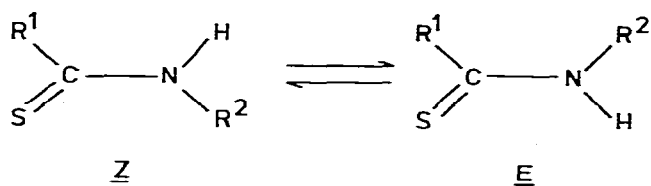
In den Tetra- und Tricarbonylkomplexen liegt der anionische Thioformimidat- bzw. neutrale Thioformamid-Ligand in der sterisch günstigen *Z*-Form vor. Die Tricarbonylhalogen-Komplexe zeigen in polaren Lösungsmitteln (DMSO-*d*₆, Aceton-*d*₆) eine ausgeprägte Solvenz-Wechselwirkung, die zu temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren führt. Die ¹³C-NMR-Spektren ergeben die erwartete Abhängigkeit des δ(C=S)-Signals und der direkten Kopplungskonstante ¹J(PC) vom Bindungsgrad, aber anomale vicinale P—C—N—C-Kopplungen in allen sekundären Thiocarbamoylphosphinen.

Einleitung

P,P-Diphenyl-thiocarbamoylphosphine, Ph₂PC(S)NRR', und ihre *P*-Oxide und *P*-Sulfide sind als Derivate des Thioformamids ("Phosphino-thioformamid") oder der Thiocarbaminsäure ("Phosphido-thiocarbamid") aufzufassen. Wie die verwandten Thiocarbamate und Thiocarb(on)imide fungieren sie als ambidente, "heteroallylische" Komplexliganden mit bevorzugter Koordination über Phosphor und Schwefel [2–4]. Im Gegensatz zu den zahllosen Arbeiten über Carbamat-Komplexe wurde die Koordinationschemie der Carbamoylphosphine erst in den letzten Jahren untersucht [1–12]. Obwohl die ersten Phosphino-thioformamide bereits 1964 von Issleib und Harzfeld [13] beschrieben wurden, sind nur wenige NMR-spektroskopische Daten bekannt [14]. In verschiedenen Arbeiten treten widersprüchliche Deutungen der beobachteten Signalaufspaltungen auf, die einerseits als *E/Z*-Isomerie (Δδ = konst.) [9], andererseits als Phosphor-Kopplung (Δν = konst.) [10] interpretiert werden. Wir unternehmen deshalb in dieser Arbeit den Versuch, eine zusammenhängende Darstellung der NMR-spektroskopischen Eigenschaften von Thiocarbamoylphosphin-Liganden und den davon abgeleiteten Metallcarbonyl-Komplexen zu geben. Anhand der teilweise schon publizierten ¹H-NMR-Spektren [2–4] und neuer ¹³C-NMR-Daten sollen die folgenden Aspekte diskutiert werden:

1. Eindeutige Zuordnung der verschiedenen Kopplungen,
2. Stereochemie der freien und koordinierten Liganden,
3. Untersuchung dynamischer Prozesse,
4. Lage und Kopplungskonstante des ¹³C=S-Signals als Sonde für den Bindungsgrad in Thiocarbamid-Gruppen.

Besonders die Frage nach der Dynamik der Phosphino-thioformamide ist von Interesse, weil Walter und Mitarbeiter ¹H-NMR-spektroskopisch *E/Z*-Isomere von sekundären Thioamiden [15,16], *N*-Silylthioamiden [17] sowie Thioimidaten [18], Thioimiden [19] und Thioimmonium-Salzen [20] nachweisen konnten:



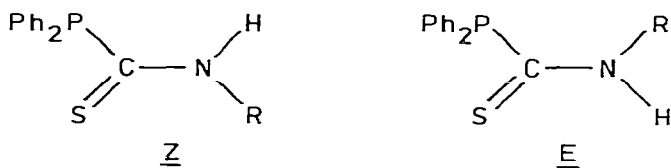
(R¹ = Alkyl, Aryl; R² = Alkyl, Aryl, Trimethylsilyl)

Die Protonen-Signale des *E*-Isomeren erscheinen generell stärker abgeschirmt, und *trans*-Fernkopplungen fallen grösser als *cis*-Kopplungen aus [21,22]. Das UV-Maximum ($\pi-\pi^*$ -Übergang der C=S-Gruppe) ist bathochrom verschoben, und im IR-Spektrum absorbiert die N—H-Valenzschwingung des *E*-Isomeren bei tieferen, die NCS-Valenzschwingung ("Thioamid-B" [23]) bei höheren Frequenzen [16]. In einigen Fällen gelang auch die präparative, dünnschichtchromatographische Trennung sowie der Nachweis, dass die *E/Z*-Isomerisierung säurekatalysiert ist und bei den neutralen sekundären Thioamiden nach einem Rotationsmechanismus [16], bei den Thioamid-Anionen wahrscheinlich nach einem Inversionsmechanismus verläuft [18].

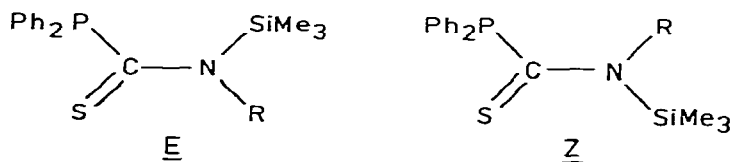
Ergebnisse und Diskussion

1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Phosphino-thioformamide



(1a R = Me; 1b R = Et; 1c R = Ph)



(2a R = Me; 2b R = Et; 2c R = Ph)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Phosphino-thioformamide, $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NHR}$ (1a–1c), und ihrer *P*-Oxide, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{S})\text{NHR}$ (3a–3c), und *P*-Sulfide, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}(\text{S})\text{NHR}$ (4a–4c), zeigen neben den Signalen der Phenylprotonen ein breites NH-Signal bei tiefem Feld (Tab. 1). Für die NR-Gruppen beobachtet man ein bzw. zwei Multipletts, deren Linienform bei den Methyl- und Ethylderivaten in "0. Näherung" einem Dublett (Fig. 1) bzw. Triplet und Quartett (Fig. 2) ähnelt. Wir fanden keinen Hinweis auf die tautomere Thioimid-Form, $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{NR})\text{SH}$, da sich die Frequenzdifferenzen innerhalb dieser Multipletts als invariant gegen Änderungen der Feldstärke, der Temperatur und des Lösungsmittels erwiesen. Es besteht somit kein Zweifel, dass die Multiplettaufspaltung auf mehrfache Kopplung und nicht auf *E/Z*-Isomerie zurückzuführen ist. So konnte bei $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NHMe}$ (1a) (Fig. 1) und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}(\text{S})\text{NHMe}$ (4a) durch homonukleare Spinentkopplung, durch verschiedene Messfrequenzen (60, 80, 100, 400 MHz) und temperaturabhängige Spinentkopplungsexperimente gezeigt werden, dass das *N*-Methylsignal als Dublett von Dubletts infolge vicinaler H—C—N—H- und

(Fortsetzung s. S. 182)

TABELLE 1

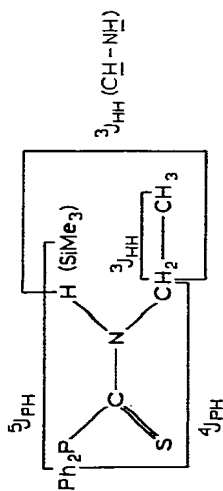
 $^1\text{H-NMR-DATEN DER PHOSPHINO-THIOFORMAMIDE 1a-1c, 2a-2c, DER P-OXIDE 3a-3c UND DER P-SULFIDE 4a-4c}$ (δ (ppm), J (Hz); int. TMS-Standard)

Verbindung	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten ^b					Solv./Temp. (°C)
	R = Me (1a)	N-H/N-SiMe ₃	N-R (R = Me, Et, Ph)	PPh ₂		
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2 \\ \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array}$	R = Me (1a)	8.42 b	3.15 DD	³ J(HH) 4.8 ⁴ J(PH) 0.8	7.12 M	Toluol-d ₈ /25
		—	3.32 DD	³ J(HH) 4.8 ⁴ J(PH) 0.9	—	CDCl ₃ /25 (400 MHz) ^a
	R = Et (1b)	—	3.11 S, b 3.67 M	³ J(HH) 7.1 ³ J(HH) 3.8 ⁴ J(PH) 2.0	1.15 T 7.95 M 7.43 M	DMSO-d ₆ /113 CDCl ₃ /40
	R = Ph (1c)	8.70 b	3.74 Q	³ J(HH) 6.7 ³ J(HH) 6.5	8.24 M 7.69 M 7.43 M	DMSO-d ₆ /86 CDCl ₃ /40
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2 \\ \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array}$	R = Me (2a)	0.34 D 0.59 S 0.03 S	2.93 D 3.05 D 3.05 D	⁵ J(PH) 0.7 ⁴ J(PH) 2.1 ⁴ J(PH) 2.0	—	C ₆ D ₆ /25 Aceton-d ₆ /-50 DMSO-d ₆ /174
	R = Et (2b)	0.28 S	3.48 M	0.94 T	³ J(HH) 6.7	CDCl ₃ /25
	R = Ph (2c)	0.26 S	6.45 M	—	—	7.09 M CDCl ₃ /25

Structure	R	Chemical Shift (ppm)	Multiplicity	Integration	Assignment	Chemical Shift (ppm)	Multiplicity	Integration	Assignment	Solvent
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2 \\ \parallel \\ \text{R} \quad \text{S} \quad \text{O} \end{array}$	R = Me (3a)	10.45 b	3.17 DD		$^3J(\text{HH})$ 4.6 $^4J(\text{PH})$ 1.6	7.38 M				$\text{CDCl}_3/40$
		—	3.26 DD		$^3J(\text{HH})$ 4.8 $^4J(\text{PH})$ 1.6	7.84 M 7.90 M				$\text{CDCl}_3/25$ (400 MHz) ^a
	R = Et (3b)	9.80 b	3.80 M		$^3J(\text{HH})$ 7.6 $^3J(\text{HH})$ 7.6 $^4J(\text{PH})$ 1.6	7.95 M 7.52		1.40 T	$^3J(\text{HH})$ 7.6	$\text{CDCl}_3/40$
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2 \\ \parallel \\ \text{R} \quad \text{S} \quad \text{S} \end{array}$	R = Ph (3c) [14]	11.32 b 11.20 b	7.89 M		$^3J(\text{HH})$ 4.9 $^4J(\text{PH})$ 1.7	7.37 M				$\text{CDCl}_3/40$
	R = Me (4a)	—	3.31 DD		$^3J(\text{HH})$ 4.5 $^4J(\text{PH})$ 2.0	—				$\text{CDCl}_3/25$ (400 MHz) ^a
		10.44 Q 10.54 b	3.24 DD 3.24 DD		$^3J(\text{HH})$ 4.4 $^4J(\text{PH})$ 2.0 $^4J(\text{PH})$ 2.1	7.94 M 7.56 M 7.53 M 7.90 M 7.56 M				Aceton- $d_6/-70$ DMSO- $d_6/118$ DMSO- $d_6/182$
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2 \\ \parallel \\ \text{R} \quad \text{S} \quad \text{S} \end{array}$	R = Et (4b)	9.81 b	3.65 M		$^3J(\text{HH})$ 7.3 $^3J(\text{HH})$ 5.4 $^4J(\text{PH})$ 1.9	7.92 M 7.81 M 7.28 M		1.10 T	$^3J(\text{HH})$ 7.1	$\text{CDCl}_3/25$
	R = Ph (4c) [14]	11.91 b 11.81 b	8.01 M			7.44 M				$\text{CDCl}_3/40$

^a Bruker WH 400 Spektrometer, ^b Schema der beobachteten Kopplungen am Beispiel von Ph₂P-CS-NH-Et bzw. Ph₂P-CS-N(SiMe₃)Et.

SCHEMA 1



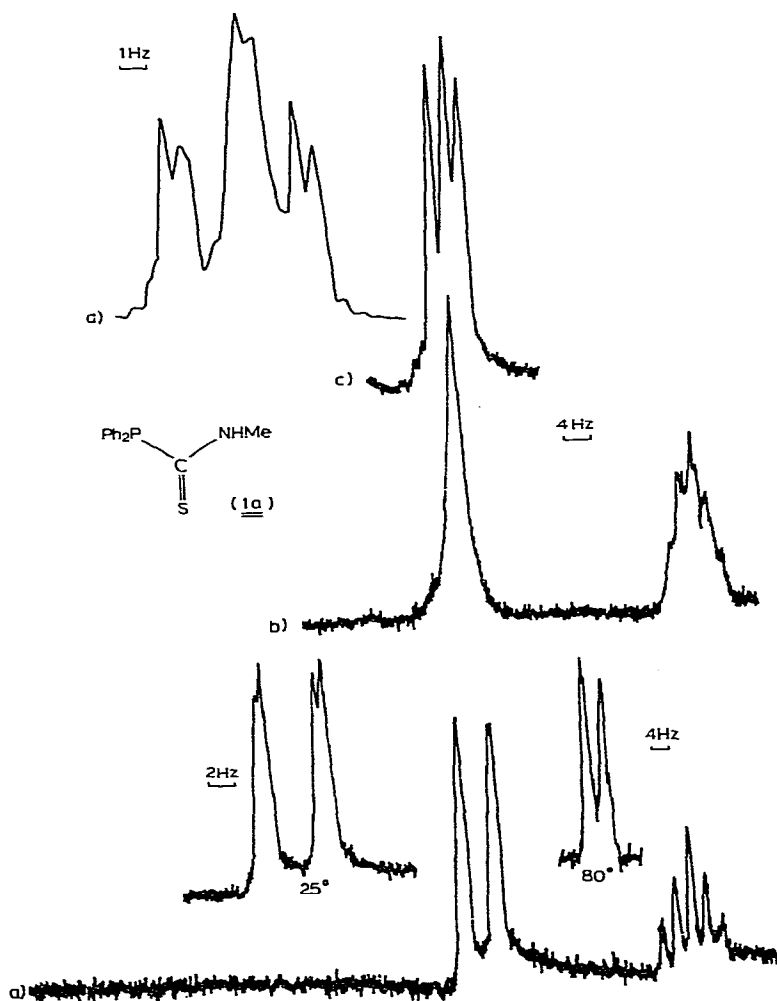


Fig. 1. ^1H -NMR-Signal der N-Me-Gruppe in $\text{PPh}_2\text{-CS-NHMe}$ (1a): (a) in Toluol- d_8 bei 25 und 80°C ; (b) in DMSO- d_6 bei homonuklearer N-H-Entkopplung, 40°C ; (c) in DMSO- d_6 nach 14 h; (d) in Aceton- d_6 nach 10 h.

heteroallylischer P-C-N-C-H-Kopplung aufzufassen ist.

Bei den Hochtemperaturmessungen sind wegen der schlechteren Auflösung und des rascheren NH-Austausches teilweise weniger Linien zu beobachten, aber die Halbwertsbreiten der gesamten Multipletts stimmen mit denjenigen bei Raumtemperatur überein. Somit ist für die Phosphino-thioformamide 1a–1c, P-Oxide 3a–3c und P-Sulfide 4a–4c eine Isomerisierung im Temperaturbereich von -70 bis $+180^\circ\text{C}$ auszuschließen. Daraus ergibt sich eine Rotationsbarriere von 23 kcal/mol (96.3 kJ/mol) für die C-N-Bindung, also 3 kcal (12.6 kJ) mehr als in Dimethylformamid [24].

Die gefundenen Werte für $^4J(\text{PH})$ (0.8–1.8 Hz) sind mit einer Pseudoallyl-Kopplung, d.h. einem erheblichen C-N-Doppelbindungsanteil, vereinbar. Aller-

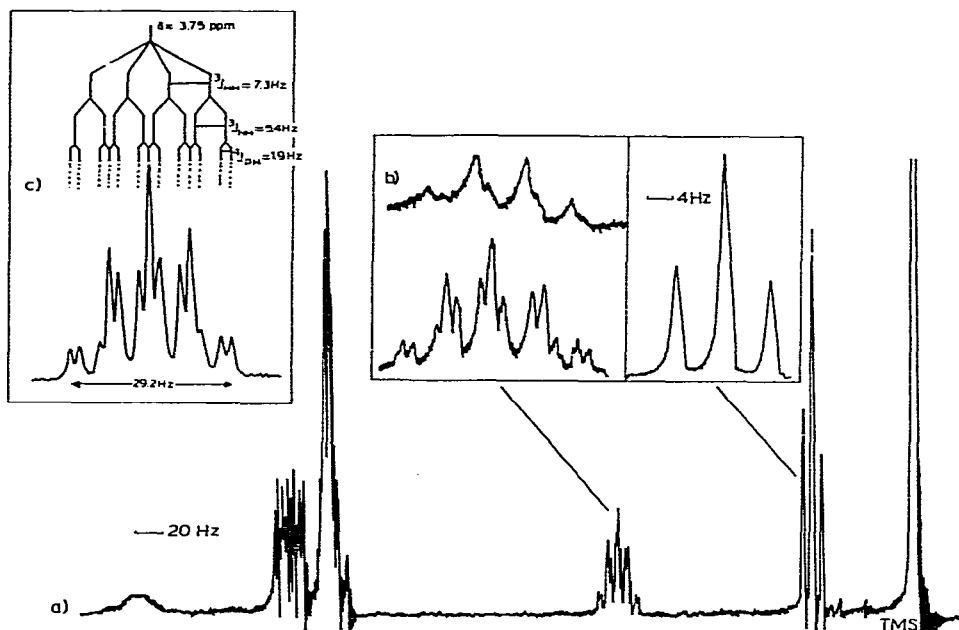


Fig. 2. (a) ^1H -NMR-Spektrum von $\text{OPPh}_2\text{-CS-NHEt}$ (**3b**) in CDCl_3 bei 40°C ; (b) $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ -Multipllett von (**3b**) bei homonuklearer N-H -Entkopplung; (c) Kopplungsschema für das $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ -Multipllett von $\text{SPPH}_2\text{-CS-NHEt}$ (**4b**).

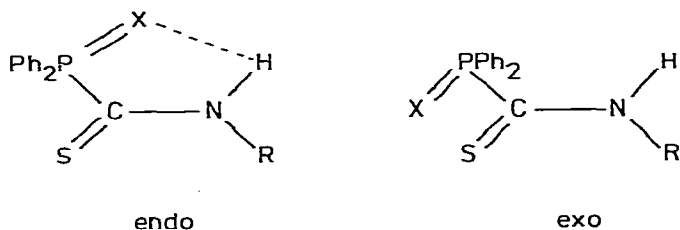
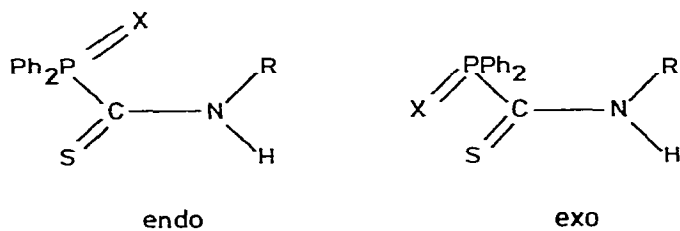
dings lässt sich keine absolute Aussage machen, welche Konfiguration vorliegt, da die Beträge von $^4J_{cis}$ und $^4J_{trans}$ in beträchtlichem Masse von den Substituenten abhängen. In *N*-Methylthioformamid [21] ($^4J_{trans}$ 1.2, $^4J_{cis}$ 0.7 Hz) sind die Kopplungskonstanten grösser als in *N,N*-Dimethylthioformamid [22] ($^4J_{trans}$ 0.8, $^4J_{cis}$ 0.55 Hz). Bei den Phosphino-thioformamiden scheint der Trend gerade umgekehrt zu verlaufen. Die chemische Verschiebung des *N*-Alkylsignals variiert stark mit dem Lösungsmittel, aber die δ -Werte von **1a** stimmen recht gut mit (*Z*)-*N*-Methylthioformamid [21] überein. Da in sekundären Säureamiden und -thioamiden generell die *Z*-Form bevorzugt ist [24], schlagen wir unter Berücksichtigung aller Argumente auch für die Phosphino-thioformamide **1a–1c** die *Z*-Konfiguration vor.

In den Spektren der *N*-silylierten Thioamide **2a–2c** findet man gewöhnlich ein Singulett für die Trimethylsilyl-Gruppe und ein bzw. zwei Multiplletts für die *N*-Alkylgruppe. Das Methylsignal von $\text{Ph}_2\text{PC(S)N(Me)SiMe}_3$ (**2a**) erscheint bei höherem Feld und mit grösserer Kopplungskonstante (1.5–2 Hz) als in $\text{Ph}_2\text{PC(S)NHMe}$ (**1a**). Unter der Annahme, dass die Dublettaufspaltung ebenfalls durch eine *trans*-Pseudoallyl-Kopplung verursacht wird, ist die Konfiguration hier als *E*-Form zu klassifizieren. Dieser Vorschlag wird durch die zusätzliche Homoallyl-Kopplung ($^5J(\text{PH})$ 0.8 Hz) für die Me_3Si -Gruppe in **2a** gestützt. Bei Alkylidenphosphanen treten P-Fernkopplungen in der Regel dann auf, wenn die koppelnde Gruppe *cis*-ständig zum freien Elektronenpaar des Phosphors gebunden ist [25,26]. Die Kopplungskonstanten betragen 1.5–2.5 Hz. Kürzlich wurde auch eine Homoallylkopplung zwischen der *N*-Silylgruppe und dem dreibindigen

Phosphor der *P*-Silylgruppe in einem amin-phosphin-substituierten Alkylidenphosphan mit röntgenographisch bestimmter *E,E'*-Konformation nachgewiesen [27]. Bemerkenswert an dieser Verbindung ist, dass keine Silyl-Phosphor-Kopplungen mit dem zweibindigen Phosphoratom beobachtet werden.

Obwohl nur Isomere mit einer Rotationsbarriere zwischen 14 und 23 kcal/mol (58.6 und 96.3 kJ/mol) absolut sicher auszuschliessen sind, können die Silylverbindungen **2a–2c** in Lösung als sterisch einheitlich angesehen werden. Für Bindungs- und Stereoisomere wären grössere Differenzen in der chemischen Verschiebung zu erwarten. Im Gegensatz zu den Isocyanat-Insertionsprodukten von Bis(trimethylsilyl)phosphin [28,29] liegen hier ausschliesslich *N*-Silylverbindungen vor. Auch Tieftemperaturmessungen (-50°C) von **2a** in CDCl_3 -Lösung ergaben keinen Hinweis auf Tautomerie. Wie Walter et al. [17] gezeigt haben, ist in tertiären, *N*-silylierten Thioamiden das *E/Z*-Isomerenverhältnis zwar unterschiedlich, aber bei aromatischen Thioamiden, $\text{PhC}(\text{S})\text{N}(\text{R})\text{SiMe}_3$, überwiegt stets die *E*-Form. Die zum Phenylrest *cis*-ständige Me_3Si -Gruppe bedingt also eine geringere sterische Wechselwirkung als eine zur $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe *cis*-ständige Silylgruppe (vgl. [27]). Nur bei sperrigen *N*-Alkylresten R lagert sich das *N*-Silylthioamid in die tautomere *S*-Silylthioimid-Form um.

Bei den Phosphinoxiden **3a–3c** und -sulfiden **4a–4c** können durch die unterschiedliche Einstellung der (Thio)phosphorylgruppe zusätzliche Konformere auftreten, die hier als *exo*- und *endo*-Form (bezogen auf die $\text{P}=\text{X}$ -Gruppe) bezeichnet werden (vgl. [19]). Wie die Modellbetrachtung zeigt, ist die *exo*-Konformation sterisch ungünstig, so dass die Verbindungen **3a–3c**, **4a–4c** in der *endo-Z*-Form vorliegen sollten, zumal diese durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert wird. Dafür spricht vor allem die langwellige Lage

ZE

(X = O: **3a** R = Me; **3b** R = Et; **3c** R = Ph)

(X = S: **4a** R = Me; **4b** R = Et; **4c** R = Ph)

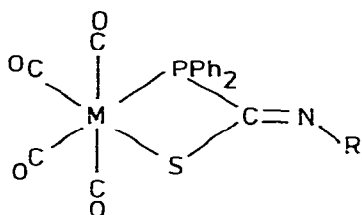
der $\nu(\text{N-H})$ -Bande im KBr-Festkörperspektrum [14]. Für *N*-Sulfonylthioamide scheint die *exo*-Konformation günstiger zu sein [30], wie durch Röntgenstrukturanalyse von *N*-(Phenylsulfonyl)thiopropionsäureamid gezeigt werden konnte [31]. Offenbar spielt dabei die Wechselwirkung der C=S-Gruppe mit den P=X- bzw. S=O-Gruppen die entscheidende Rolle.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller sekundären Phosphino-thioformamide verändern sich in bestimmten Lösungsmitteln innerhalb weniger Stunden die Multiplizitätsstrukturen der *N*-Alkylgruppen. So erhält man beispielsweise bei $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NHMe}$ (**1a**) in Aceton- d_6 bereits nach 30 Minuten für die *N*-Methylgruppe ein Pseudo-Triplett, das sich bei Hochauflösung als Sechsliniensignal erweist (Fig. 1). In CDCl_3 tritt dagegen selbst nach Tagen keine Veränderung des Vierliniensignals ein. Wie sich durch Spuren von Aceton- d_6 in CDCl_3 nachweisen lässt, findet hier ein H/D-Austausch des NH-Protons statt, so dass für die neue NDMe-Gruppierung ein zusätzliches Dublett ($^4J(\text{PH})$ 1.2 Hz) erscheint. Ausserdem entsteht ein intensives Aceton-Signal, das zu Beginn der Messung nicht vorhanden ist. Der Austausch erfolgt nach 12–24 h quantitativ, wie das IR-Spektrum der deuterierten Verbindung **1a** beweist.

Bei der Deprotonierung von **1a** mit Natriummethylat in Methanol- d_4 findet man für das Anion $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NMe}^-$ ein breites Singulett; die Kopplung mit Phosphor ist nicht aufgelöst. Mit dem schwächer basischen Triethylamin erreicht man keine Veränderung des Spektrums. Die Isomerisierung der Phosphino-thioformamide ist demnach wie bei den Thiocarbonsäureamiden nicht basenkatalysiert [16]. Beim Zusatz von Trifluoressigsäure entstehen komplexe Spektren, auf die nicht eingegangen werden soll.

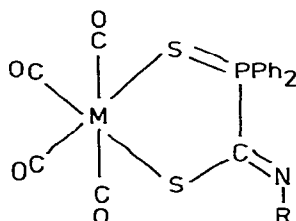
↷ (Fortsetzung s. S. 188)

Tetra- und Tricarbonylkomplexe

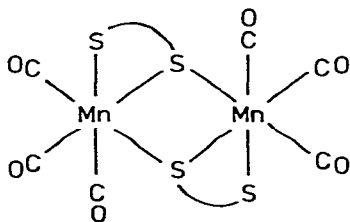


(R = Me, Et, Ph);

M = Mn (5a–5c) M = Re (6a–6c)



M = Mn (7a–7c) M = Re (8a–8c)



(9a R = Me; 9b R = Et; 9c R = Ph)

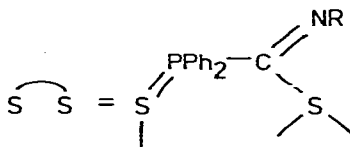
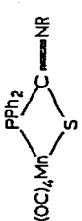
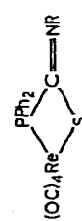
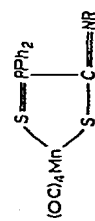


TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER TETRACARBONYL- UND TRICARBONYLKOMPLEXE 5a, 5b, 6a, 6b, 7a, 7b, 8a, 9a, 9b, 10a-10c, 11a-11c, 12a, 12c (δ (ppm), J (Hz); int. TMS-Standard)

Verbindung	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten ^a			Solv./Temp. (°C)
	N-H	N-R (R = Me, Et, Ph)	S-Me	
	R = Me	3,44 D ⁴ J(PH) 2,9		CDCl ₃ /25
	(5a)			
	R = Et	3,46 D ⁴ J(PH) 2,9		Toluol-d ₆ /102
	(5b)		1,35 T ³ J(HH) 7,3	CDCl ₃ /40 b
			⁴ J(PH) 2,7	
	R = Me	3,40 D ⁴ J(PH) 2,9		CDCl ₃ /25
	(6a)			
	R = Et	3,66 M ³ J(HH) 7,3	1,27 T ³ J(HH) 7,3	CDCl ₃ /25
	(6b)		⁴ J(PH) 2,7	
	R = Me	3,56 D ⁴ J(PH) 3,8		CDCl ₃ /25 b
	(7a)			
		3,46 D ⁴ J(PH) 4,2		Aceton-d ₆ /-70
		3,44 D ⁴ J(PH) 3,4		Toluol-d ₆ /106
	(7b)		1,28 T ³ J(HH) 7,3	CDCl ₃ /25
			⁴ J(PH) 3,5	

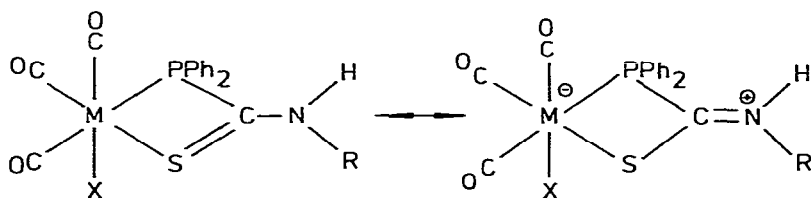
	(8a)		3.52 D	⁴ J(PH) 4.4		CDCl ₃ /25 ^b
	(9a)	R = Me	3.78 D	⁴ J(PH) 4.0		CDCl ₃ /25 ^b
	(9b)	R = Et	3.93 M		1.42 T ³ J(HH) 7.5	CDCl ₃ /25
	(10a)	X = Cl, R = Me	3.34 M			Aceton-d ₆ /25
	(10b)	X = Br, R = Me	3.41 M	³ J(HH) 4.4		CDCl ₃ /40
	(10c)	X = Br, R = Ph				
	(11a)	X = Cl, R = Me	3.38 M	³ J(HH) 4.5		Aceton-d ₆ /25
	(11b)	X = Cl, R = Et	3.91 M		1.40 T ³ J(HH) 7.3	Aceton-d ₆ /25
	(11c)	X = Br, R = Me	3.37 M	³ J(HH) 5.1		Aceton-d ₆ /25
	(12a)	R = Me	3.40 M	³ J(HH) 5 ³ J(PH) 3		Aceton-d ₆ /-70
	(12c)	R = Ph	3.50 D	⁴ J(PH) 3.0		CDCl ₃ /25
			—			1.94 S CDCl ₃ /25

^a Kopplungsschema siehe Tab. 1. ^b Bruker WP 80 Multikern-Spektrometer.

In den Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexen, $(\text{CO})_4\overline{\text{MSC}(\text{NR})\text{PPh}_2}$ (5a–5c, 6a–6c) [2] und $(\text{CO})_4\overline{\text{MSC}(\text{NR})\text{PPh}_2\text{S}}$ (7a–7c, 8a–8c) [3], liegt der Ligand als anionisches Thioformimidat vor. Der Unterschied zum neutralen Thioformamid macht sich in einer Tieffeldverschiebung des *N*-Alkylsignals und einer Zunahme der $^4J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante bemerkbar (Tab. 2). Besonders die grössere Phosphorkopplung weist auf einen höheren C–N-Bindungsgrad im Komplex hin, wie auch die kurzweilige Verschiebung der NCS-Valenzschwingung bestätigt. Solvenz- und Feldexperimente ergeben konstante Frequenzdifferenz der *N*-Alkyl-Multiplettaufspaltung, womit ein Isomerengemisch in Lösung auszuschliessen ist. Die Röntgenstrukturanalyse von 5c [32–34] bestätigt den spektroskopischen Befund und zeigt, dass die Moleküle sterisch einheitlich in der *Z*-Form vorliegen. Im Falle von $(\text{CO})_4\overline{\text{MnSC}(\text{NMe})\text{PPh}_2}$ (5a) beobachtet man selbst bei 106° C keine Veränderung des *N*-Methyldoublets.

Die Bevorzugung der *Z*-Form für das Thioformimidat-Anion wird in der Literatur [15,16] vor allem auf elektrostatische Gründe zurückgeführt. Trägt die Thiocarbonylgruppe einen grossen Substituenten wie hier die PPh_2 -Gruppe, so kann die *Z*-Form durchaus auch sterisch günstiger sein. Besonders deutlich wird dies beim koordinierten Liganden, der zwangsläufig in der "exo"-Form vorliegen muss und eine starke sterische Hinderung der *P*-Phenylgruppen mit dem *N*-Organorest im *E*-Isomeren hervorrufen würde.

Ähnliche Argumente gelten für die *S,S'*-koordinierten Phosphinsulfid-Chelatkomplexe 7a–7c, 8a–8c, die sich bei höherer Temperatur in die dimeren Tricarbonylkomplexe umlagern [3]. Die Zweikern-Komplexe 9a–9c, in denen das *N*-Alkylsignal weiter entschirmt ist, liegen wahrscheinlich in der inversionssymmetrischen "anti"-Form vor. Die entsprechenden Phosphinoxid-Komplexe sind für NMR-spektroskopische Untersuchungen weniger geeignet, weil die monomeren Komplexe nur in Lösung nachweisbar sind und die Zweikern-Komplexe zu geringe Löslichkeit besitzen.



M = Mn

(10a X = Cl, R = Me;

10b X = Br, R = Me;

10c X = Br, R = Ph)

M = Re

(11a X = Cl, R = Me;

11b X = Cl, R = Et;

11c X = Br, R = Me)

Die *fac*-Tricarbonylhalogen-Komplexe, $\text{XM}(\text{CO})_3[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NHR}]$ (10a–10c, 11a–11c), mit neutralem, *P,S*-koordiniertem Thioformamid-Liganden [2] zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im wesentlichen die gleichen Signalgruppen wie die freien Liganden. Geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung und den Kopplungskonstanten sind auf die verschiedenartigen Lösungsmittel zurückzuführen. Bindungsverhältnisse und Konformation der Thioamide ändern sich also bei der Komplexbildung wenig, wie die Röntgenstrukturanalyse von 10c

bestätigt [32,33]. Da speziell Halogenmetallkomplexe von Mangan und Rhenium aufgrund des hohen Quadrupolmoments des ^{55}Mn - und $^{187/185}\text{Re}$ -Kerns grössere Halbwertsbreiten der Kernresonanzsignale aufweisen, ist nicht in allen Fällen eine ausreichende Auflösung möglich. Infolge der höheren Polarität des koordinierten Liganden verlaufen Austauschprozesse der NH-Protonen mit dem Lösungsmittel wesentlich rascher, und die Komplexe sind thermisch instabiler als die freien Liganden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{BrRe}(\text{CO})_3[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NHMe}]$ (11c) in CD_2Cl_2 zeigt erwartungsgemäss ein Methyldublett durch Kopplung mit dem NH-Proton ($^3J(\text{HH})$ 4.8 Hz). Wegen der relativ hohen Linienbreite ist die Feinaufspaltung durch Phosphorkopplung nicht sichtbar. Nur für das NH-Signal wurde bei -70°C neben $^3J(\text{HH})$ eine weitere Kopplung von 3 Hz beobachtet, die wir als *cis*- $^3J(\text{PH})$ zuordnen. Die Spektren in stark polaren Lösungsmitteln wie Aceton- d_6 und DMSO- d_6 sind komplizierter und weisen auf eine Austauschwechselwirkung mit dem Solvenz hin. So findet man im Spektrum von 11a, 11c in Aceton- d_6 (Fig. 3) im *N*-Methylbereich drei Linien, zu denen ein weiteres, stark temperaturabhängiges, Signal bei höherem Feld gehört. Schon bei geringer Temperaturerhöhung

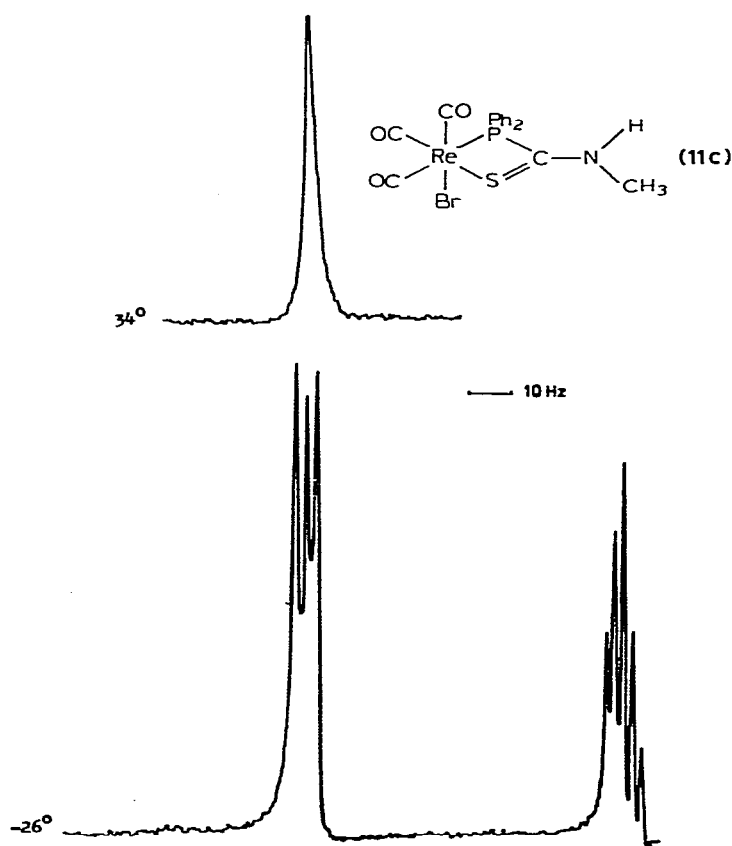
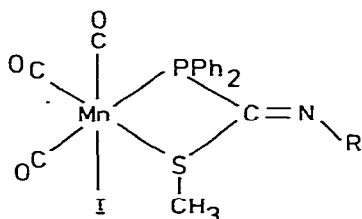


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Signals der Methylgruppe in $\text{Br}(\text{OC})_3\text{Re}[\text{PPh}_2-\text{CS}-\text{NHMe}]$ (11c) in Aceton- d_6 .

ung erfolgt reversible Koaleszenz des Dreiliniensignals. Diese ist im Unterschied zum freien Liganden **1a** offensichtlich nicht auf Deuteriumaustausch zurückzuführen, der sich auch IR-spektroskopisch nicht nachweisen lässt. Wir nehmen an, dass dieser Effekt eher als Säure-Base-Wechselwirkung zwischen Komplex und Solvenz (Prototropie im nichtwässrigen Lösungsmittel) zu beschreiben ist. Das temperaturabhängige Gleichgewicht bedingt das dynamische Verhalten der Rheniumkomplexe **11a**, **11c**.



(**12a** R = Me; **12c** R = Ph)

Die neutralen *fac*-Tricarbonyliodomangan-Komplexe **12a**, **12c** erhält man durch Alkylierung der Tetracarbonylkomplexe **5a**, **5c** mit Methyljodid [32]. Lage und P-Kopplungskonstante der *N*-Methylgruppe von **12a** stimmen gut mit **5a** überein, so dass die gleiche Ligandenkonformation (*Z*) anzunehmen ist. Eine Kopplung der *S*-Methylgruppe mit Phosphor wird nicht beobachtet. Da der Chelatring nicht planar ist [32–34], sollte die axiale Position der *S*-Methylgruppe begünstigt sein, so dass wegen der beiden Asymmetriezentren (Mn, S) Diastereomere zu erwarten wären. Wie die NMR-Spektren belegen, sind die Komplexe aber zumindest bei Raumtemperatur in Lösung sterisch einheitlich, da das Sulfonyl-Zentrum anscheinend nicht genügend konfigurationsstabil ist.

2. ^{13}C -NMR-Spektren

Im Unterschied zu den Dithiocarbamat-Komplexen [35] wurden bisher kaum ^{13}C -NMR-Daten von Thiocarbamoylphosphinen und ihren Derivaten publiziert [2]. Hierbei erschien uns vor allem die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung und direkten Phosphor-Kopplung des C=S-Signals von der Geometrie und dem Bindungsgrad des Moleküls von Interesse.

Phosphino-thioformamide

Die untersuchten Phosphino-thioformamide $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NHR}$ (**1a–1c**), $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{R})\text{SiMe}_3$ (**2a–2c**), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{S})\text{NHR}$ (**3a–3c**) und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}(\text{S})\text{NHR}$ (**4a–4c**) zeigen in den ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren drei Signalgruppen (Tab. 3), wobei allen ein Dublett für den Thiocarbonyl-Kohlenstoff zwischen δ 220 und 190 ppm gemeinsam ist. Die $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante beträgt 34–90 Hz. Die chemischen Verschiebungen bewegen sich im Erwartungsbereich für Thioamide [35], d.h. die Phosphinogruppe übt nur einen geringen Einfluss auf die Lage des C=S-Signals aus.

Vergleicht man die C=S-Signale der Thioformamide untereinander, so zeigt sich, dass die Derivate mit dreibindigem Phosphor (**1a–1c**, **2a–2c**) bei 205–221 ppm absorbieren, während die entsprechenden Signale der P=O- und P=S-Derivate mit fünfbindigem Phosphor (**3a–3c**, **4a–4c**) nach höherem Feld ver-

TABELLE 3

^{13}C -NMR-DATEN DER PHOSPHINO-THIOFORMAMIDE 1a-1c, 2a-2c, DER P-OXIDE 3a-3c UND DER P-SULFIDE 4a-4c (δ (ppm), J (Hz); int, TMS-Standard)

Verbindung	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten ^b						Solv./Temp. (°C)
	C=S	P-Ph	N-R (R = Me, Et, Ph)	N-SiMe ₃			
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2 \\ \parallel \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array}$	R = Me (1a)	206,7 D ¹ J(PC) 34	135,2--128,5 M	33,8 S	—	DMSO-d ₆ /25	
	R = Et (1b)	205,7 D ¹ J(PC) 34	135,2--128,5 M	33,9 S 12,5 S	—	DMSO-d ₆ /25	
	R = Ph (1c)	208,9 D ¹ J(PC) 37	135,7--129,8 M	141,1--125,1 M	—	CD ₃ OD/DMSO-d ₆ (1/2)/25	
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2 \\ \parallel \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{S} \end{array}$	R = Me (2a)	221,7 D ¹ J(PC) 35	139,7--131,2 M	38,4 D ³ J(PC) 26	1,8 S	CDCl ₃ /25 ^a	
	R = Et (2b)	216,5 D ¹ J(PC) 37	135,2--128,3 M	46,5 D ³ J(PC) 24 16,0 S	1,9 S	CDCl ₃ /25 ^a	
	R = Ph (2c)	—	132,6--128,3 M	133,9--121,2 M	1,8 S	CDCl ₃ /25 ^a	
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2 \\ \parallel \\ \text{R} \quad \text{S} \quad \text{O} \end{array}$	R = Me (3a)	196,6 D ¹ J(PC) 88	132,2--128,1 M	32,8 S	—	DMSO-d ₆ /25	
	R = Et (3b)	195,5 D ¹ J(PC) 88	132,3--128,1 M	40,3 S 12,4 S	—	DMSO-d ₆ /25	
	R = Ph (3c)	196,2 D ¹ J(PC) 90	132,4--127,8 M	138,5--123,9 M	—	DMSO-d ₆ /25	
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{PPh}_2 \\ \parallel \\ \text{R} \quad \text{S} \quad \text{S} \end{array}$	R = Me (4a)	193,4 D ¹ J(PC) 68	132,3--127,0 M	33,9 S	—	DMSO-d ₆ /CD ₃ OD (1/1)/25	
	R = Et (4b)	192,1 D ¹ J(PC) 66	132,0--128,1 M	— 12,2 S	—	DMSO-d ₆ /25	
	R = Ph (4c)	191,7 D ¹ J(PC) 69	132,3--128,2 M	138,5--123,0 M	—	DMSO-d ₆ /25	

^a Bruker WP 80 Multikern-Spektrometer. ^b Absolutbeträge der Kopplungskonstanten.

schoben sind (191–197 ppm). Hierbei sind die Unterschiede zwischen Phosphin-oxiden und -sulfiden wenig aussagekräftig, weil die chemische Verschiebung stark vom Lösungsmittel abhängt. Man sollte eigentlich das C=S-Signal der P-Oxide **3a–3c** infolge der grösseren Elektronegativität des Sauerstoffs bei höherem Feld erwarten. Dagegen ist die direkte Kopplungskonstante in den Oxiden etwa 20 Hz grösser als in den Sulfiden. Nachdem die Kopplungskonstante im wesentlichen vom Fermi-Kontaktterm abhängt, in den auch der Magnetismus und die Ladungsdichte der Valenz-*s*-Orbitale der beiden koppeln- den Kerne eingeht, erscheint es plausibel, dass die Kopplungskonstante $^1J(\text{PC})$ bei einer C–PO-Gruppierung grösser ist als bei einer C–PS-Anordnung. Infolge des grösseren Überlappungsintegrals der P=O-Bindung ist die *s*-Elektronendichte am Phosphor höher, wodurch die P–C-Wechselwirkung zunimmt. In den Thio- amiden **1a–1c** und **2a–2c** mit dreibindigem Phosphor beträgt $^1J(\text{PC})$ ca. 30 Hz, wobei die Kopplungskonstante ein negatives Vorzeichen besitzt [36–38].

Sehr ungewöhnlich ist die fehlende Dublettaufspaltung des α -C-Atoms im *N*-Organorest aller sekundären Thiocarbamoylverbindungen. Nur in den Silyl- derivaten **2a–2c** findet man eine vicinale Kopplung von 20–30 Hz. Nach Literaturangaben [36] kann dieser Effekt auch nicht auf eine Phasenumkehr zurückzuführen sein, da $^3J(\text{PC})$ im Unterschied zu $^2J(\text{PC})$ stets positiv ausfällt und nach der Karplus-Gleichung bei einem Diederwinkel von 90° den Minimalwert erreicht. Diese Konformation ist aber äusserst unwahrscheinlich. Bei einem Diederwinkel von 0° (*cis*-Konfiguration) bzw. 180° (*trans*-Konfiguration) wären Werte um 5 bzw. 20 Hz zu erwarten. Eine Aussage über die Molekülstruktur ist also aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum nicht möglich. In den Silylverbindungen **2a–2c** wird dagegen die vorgeschlagene *E*-Konfiguration durch die grosse $^3J(\text{PC})$ -Kopplung der *N*-Alkylgruppe (R *trans* P) und die fehlende $^4J(\text{PC})$ -Kopplung der *N*-Silylgruppe (Me_3Si *cis* P) gestützt [26,39] (vgl. [27]).

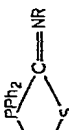
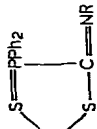
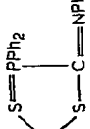
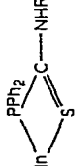
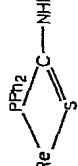
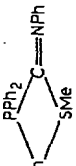
Tetra- und Tricarbonylkomplexe

In den Tetracarbonylmangan-Komplexen, $(\text{CO})_4\text{MnSC}(\text{NR})\text{PPh}_2$ (**5a–5c**) und $(\text{CO})_4\text{MnSC}(\text{NR})\text{PPh}_2\text{S}$ (**7a–7c**), beobachtet man eine Hochfeldverschiebung des C=S-Dubletts gegenüber den freien Liganden **1a–1c** und eine starke Zunahme der direkten Kopplung ($^1J(\text{PC})$ 60–120 Hz) (Tab. 4). Für die Hochfeldverschiebung des C=S-Signals ist sicherlich die Metall-Schwefel-Koordination und der damit verbundene geringere C–S-Bindungsgrad der Thioformimidat-Form verantwortlich. Umgekehrt bedingt die Ausbildung der C=N-Doppelbindung zusammen mit der Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors eine deutliche Zunahme der direkten Kopplungskonstante. Auch für Carbonimidat-Liganden, $\text{RN}=\text{CS}_2^{2-}$, wurden ^{13}C -chemische Verschiebungen von 170–190 ppm gefunden [35,40]. Im Unterschied zu den Liganden tritt in den Komplexen **5a–5c**, **7a–7c** die erwartete vicinale *trans*-P–C=N–C-Kopplung ($^3J(\text{PC})$ 18–25 Hz) für den *N*-Organorest auf.

Bei den Tricarbonylkomplexen **10a–10c**, **11a–11c** liegen $\delta(\text{C}=\text{S})$ und $^1J(\text{PC})$ erwartungsgemäss im gleichen Bereich wie in den freien Liganden. Intensität und Auflösung der C=S- und *N*-Alkylsignale sind wesentlich schlechter als in den Tetracarbonylkomplexen, so dass auf eine nähere Diskussion verzichtet wird.

Wie aus Tab. 5 hervorgeht, zeigen die Phosphino-thioformamide bei der

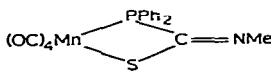
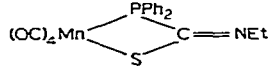
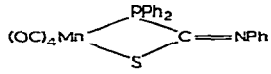
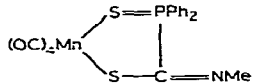
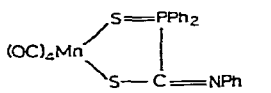
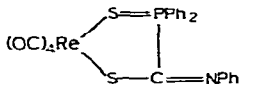
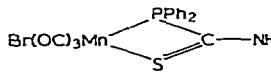
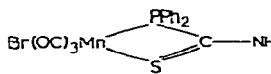
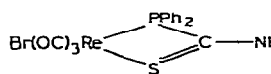
TABELLE 4. ^{13}C -NMR-DATEN DER TETRA- UND TRICARBONYLKOMPLEXE 5a-5c, 7a, 7c, 8e, 10b, 10c, 11c UND 12c (δ (ppm), J (Hz); int. TMS-Standard)

Verbindung	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten ^a						Solv./Temp. (°C)
	CO	CS	$^1J(\text{PC})$	P-Ph	N-R (R = Me, Et, Ph)		
 (OC) ₄ Mn(C≡NR) ₂	R = Me (5a) 217.0 b	176.2 D	59	133.1-130.0 M	38.6 D ³ J(PC) 18	Aceton-d ₆ /25	
	R = Et (5b) 220.4 b	176.2 D	60	132.5-129.9 M	46.7 D ³ J(PC) 21 15.1 S	Aceton-d ₆ /DMSO-d ₆ /25	
	R = Ph (5c) 221.7 b	175.5 D	58	132.1-129.1 M	147.0-122.1 ³ J(PC) 20	Aceton-d ₆ /DMSO-d ₆ /25	
 (OC) ₄ Mn(S=PPh ₂)(C≡NR)	R = Me (7a) 215.2 210.7	175.6 D	100	133.6-126.8 M ^b	43.9 D ³ J(PC) 25	Toluol-d ₈ /25	
	R = Ph (7c) 215.2 210.0	173.5 D	117	133.6-128.7 M	149.3-120.3 M	DMSO-d ₆ /25	
 (OC) ₄ Re(S=PPh ₂)(C≡NPh)	(8c) 189.0 187.6	175.0 D	86	133.9-130.2 M	148.0-123.0 M	DMSO-d ₆ /CD ₃ OD (1/1)/25	
 Br(OC) ₃ Mn(C≡NHR)(PPh ₂)	R = Me (10b) 221.5 219.0	204.6 b		133.7-126.7 M	32.4 b	DMSO-d ₆ /25	
		223.2	30	134.9-126.7 M	-	Aceton-d ₆ /-40	
	R = Ph (10c) 223.5 220.6	207.5 D	35	135.9-128.7 M	137.3-123.9 M	THF-d ₈ /-36	
 Br(OC) ₃ Re(C≡NHR)(PPh ₂)	R = Me (11c) 193.3 192.9 191.2	208.8 D	17	134.4-123.2 M	32.9 b	DMSO-d ₆ /25	
 (OC) ₃ Mn(C≡NPh)(SMe)(PPh ₂)	(12c) -	184.9 D	93	136.6-136.0 M	142.4-128.9 M	THF-d ₈ /25	

^a Absolutbeträge der Kopplungskonstanten. ^b DMSO-d₆.

TABELLE 5

KOORDINATIONSVERSCHIEBUNGEN $\Delta\delta$ (ppm) UND ÄNDERUNG DER KOPPLUNGSKONSTANTEN ΔJ (Hz) DES ^{13}C -SIGNALS VERSCHIEDENER METALLCARBONYLKOMPLEXE MIT THIO-CARBAMOYLPHOSPHIN-LIGANDEN

Ligand	Komplex	$\Delta\delta^a$	ΔJ^b	
$\text{PPh}_2\text{-CS-NHMe}$ (1a)		(5a)	-30.5	25
$\text{PPh}_2\text{-CS-NHEt}$ (1b)		(5b)	-29.5	25
$\text{PPh}_2\text{-CS-NHPh}$ (1c)		(5c)	-33.4	21
$\text{SPPH}_2\text{-CS-NHMe}$ (4a)		(7a)	-18.7	48
$\text{SPPH}_2\text{-CS-NHPh}$ (4c)		(7c)	-18.2	48
$\text{SPPH}_2\text{-CS-NHPh}$ (4c)		(8c)	-16.7	20
$\text{PPh}_2\text{-CS-NHMe}$ (1a)		(10b)	3.1	4
$\text{PPh}_2\text{-CS-NHPh}$ (1c)		(10c)	1.4	2
$\text{PPh}_2\text{-CS-NHMe}$ (1a)		(11b)	2.1	-17

^a Negatives Vorzeichen: Hochfeldverschiebung $\delta_K - \delta_L$. ^b Positives Vorzeichen: Zunahme der Kopplungskonstanten $J_K - J_L$.

Komplexierung unterschiedliche Koordinationsverschiebungen für das heteroallylische C-Atom. Dabei spielt das Zentralmetall nur eine untergeordnete Rolle. Im Gegensatz dazu werden die direkten Kopplungskonstanten sehr stark vom Metall beeinflusst; die Beträge sind beim Mangan um 20–30 Hz grösser als in den entsprechenden Rheniumkomplexen. Die Ursache ist möglicherweise in den grösseren Re–P- bzw. Re–S-Abständen zu suchen.

Experimentelles

Soweit nicht anders vermerkt wurden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit folgenden Geräten aufgenommen: JEOL C 60 HL, JEOL PMX 60 und JEOL JNMPS 100 HL mit Nicolet-Rechner 1080. Bei den ^{13}C -Spektren wurden zwischen 4000 und 8000 Scans bei 90° Anregung ($20\ \mu\text{s}$) mit 15–40 s Pulsabstand akkumuliert. Die Temperaturmessungen erfolgten mit einem externen Thermoelement (Messfehler: $\pm 2^\circ\text{C}$). Die Dokumentation der vermessenen Spektren befindet sich bei einem der Autoren (M. Moll).

Die Phosphino-thioformamide **1a–1c** wurden durch Hydrolyse der Silylamide **2a–2c** in Methanol dargestellt [2]. **2a–2c** erhielten wir durch Insertion von Isothiocyanat in Trimethylsilyl-diphenylphosphin [41]. Die Phosphinoxide **3a–3c** wurden aus den Diphenylphosphinoxiden, $\text{O}=\text{PPh}_2\text{H}$, und Isothiocyanat gewonnen [42]; die entsprechenden Sulfide **4a–4c** durch Umsetzung von **1a–1c** mit elementarem Schwefel [13].

Die Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe wurden aus den Metallcarbonylhalogeniden nach der Silylmethode [2] (**5a–5c**, **6a–6c**) oder mit sekundären Thioamiden unter Triethylamin-Zusatz [3] (**7a–7c**, **8a–8c**, **9a–9c**) dargestellt. Zur Synthese der Tricarbonylkomplexe **10a–10c**, **11a–11c** setzten wir die Metallcarbonylhalogenide direkt mit den Thioamiden **1a–1c** um. Die S-Methylkomplexe **12a**, **12c** erhielten wir durch Alkylierung von **5a**, **5c** mit Methyljodid in Aceton [32].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch.*, **B**, **37** (1982) 560.
- 2 U. Kunze und A. Antoniadis, *J. Organometal. Chem.*, **188** (1980) C21; U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, *ibid.*, **215** (1981) 187.
- 3 U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch.*, **B**, **36** (1981) 1117.
- 4 U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch.*, **B**, **36** (1981) 1588.
- 5 A.W. Gal, J.W. Gosselink und F.A. Vollenbroek, *J. Organometal. Chem.*, **142** (1977) 357; A.W. Gal und F.H.A. Bolder, *ibid.*, **142** (1977) 375.
- 6 D.H.M.W. Thewissen und H.L.M. van Gaal, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 69; D.H.M.W. Thewissen, *ibid.*, **188** (1980) 211.
- 7 D.H.M.W. Thewissen, H.P.M.M. Ambrosius, H.L.M. van Gaal und J.J. Steggerda, *J. Organometal. Chem.*, **192** (1980) 101; D.H.M.W. Thewissen, *ibid.*, **192** (1980) 115.
- 8 D.H.M.W. Thewissen, J.G. Noltes und J.J. Steggerda, *Inorg. Chim. Acta*, **51** (1981) 135.
- 9 H.P.M.M. Ambrosius, A.H.I.M. van der Linden und J.J. Steggerda, *J. Organometal. Chem.*, **204** (1980) 211.
- 10 H.P.M.M. Ambrosius, W.P. Bosman und J.A. Cras, *J. Organometal. Chem.*, **215** (1981) 201; H.P.M.M. Ambrosius, Dissertation, Univ. Nijmegen, 1981.
- 11 K.G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, *J. Organometal. Chem.*, **209** (1981) 355.
- 12 J.J. Steggerda, J.A. Cras und J. Willemsse, *Rec. Trav. Chim.*, **100** (1981) 41.
- 13 K. Issleib und H. Harzfeld, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 3430; Dies., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **351** (1967) 18.
- 14 D.H.M.W. Thewissen und H.P.M.M. Ambrosius, *Rec. Trav. Chim.*, **99** (1980) 344.
- 15 W. Walter und G. Maerten, *Liebigs Ann. Chem.*, **712** (1968) 58.
- 16 W. Walter und E. Schaumann, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 3361.
- 17 W. Walter, H.W. Lücke und J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1808.

- 18 W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber., 104 (1971) 4.
- 19 W. Walter und C.O. Meese, Chem. Ber., 109 (1976) 922.
- 20 W. Walter und C.O. Meese, Chem. Ber., 109 (1976) 947.
- 21 J. Sandström und B. Uppström, Acta Chem. Scand., 21 (1967) 2254.
- 22 W. Walter, E. Schaumann und H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem., 727 (1969) 61.
- 23 K.A. Jensen und P.H. Nielsen, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 597.
- 24 H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1973.
- 25 K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organometal. Chem., 192 (1980) 33.
- 26 G. Becker, M. Rössler und W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem., 473 (1981) 7.
- 27 R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem., 93 (1981) 771; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20 (1981) 731.
- 28 K. Itoh, M. Fukui und Y. Ishii, J. Chem. Soc. C, (1969) 2002.
- 29 G. Becker und O. Mundt, Z. Anorg. Allg. Chem., 459 (1979) 87.
- 30 W. Walter und A. Röhr, Liebigs Ann. Chem., (1975) 41.
- 31 W. Walter, J. Holst und A. Röhr, Liebigs Ann. Chem., (1975) 54.
- 32 A. Antoniadis, Dissertation, Univ. Tübingen, 1982.
- 33 A. Antoniadis, W. Hiller, U. Kunze und J. Strähle, Z. Naturforsch., B, im Druck.
- 34 B. Just, W. Klein, J. Kopf, K.G. Steinhäuser und R. Kramolowsky, J. Organometal. Chem., 229 (1982) 49.
- 35 H.L.M. van Gaal, J.W. Diesveld, F.W. Pijpers und J.G.M. van der Linden, Inorg. Chem., 18 (1979) 3251.
- 36 T.A. Albright, Org. Magn. Res., 8 (1976) 489.
- 37 R.K. Harris und B.E. Mann, NMR and the Periodic Table, S. 102, Academic Press London-New York, 1978.
- 38 P.S. Pregosin und R.W. Kunz, ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, S. 66, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 1979.
- 39 K. Issleib, H. Schmidt und Ch. Wirkner, Z. Anorg. Allg. Chem., 473 (1981) 85.
- 40 D.J. Miller und M. Rakowski Du Bois, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 4925.
- 41 U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Anorg. Allg. Chem., 456 (1979) 155.
- 42 I. Ojima, K. Akiba und N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (1969) 2975.