

Journal of Organometallic Chemistry, 410 (1991) 159–173
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21655

Die Carbonylchrom-, Carbonylmolybdän- und Carbonylwolfram-Komplexe der Unsymmetrisch Substituierten Phosphinoschwefeldiimide ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}({}^t\text{Bu})\text{Ph}$. ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$ und ${}^{31}\text{P}$ NMR-Spektroskopische Charakterisierung

Max Herberhold *, Stefan M. Frank und Bernd Wrackmeyer

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Dezember 1990)

Abstract

In addition to the carbonylmetal complexes of bis(di-tert-butylphosphino) sulfur diimide, ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}{}^t\text{Bu}_2$ (1), carbonylmetal derivatives of the unsymmetrically substituted phosphino sulfur diimides ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2$ (2) and ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}({}^t\text{Bu})\text{Ph}$ (3) have been prepared and characterized by NMR, IR and mass spectroscopy. In the presence of THF-stabilized pentacarbonylmetal 16-electron complex fragments, $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (a), Mo (b), W (c)), 2 and 3 react to give binuclear complexes $[(\text{CO})_5\text{M}]{}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(\text{R})\text{Ph}[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (4a–c), ${}^t\text{Bu}$ (5a–c)). The norbornadiene compounds $\text{M}(\text{CO})_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ can be used to prepare chelate complexes of 2 and 3 with 14-electron complex fragments, $[\text{M}(\text{CO})_4]$, i.e. ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(\text{R})\text{Ph}[\text{M}(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (6a–c), ${}^t\text{Bu}$ (7a–c)). The structures of the new complexes were established on the basis of their ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$ and ${}^{31}\text{P}$ NMR spectra. As a result of the different substitution at the two phosphorus centers in 2 and 3, a variety of NMR parameters can be obtained which are not easily accessible for symmetrically substituted phosphino sulfur diimides such as 1 and their metal complexes.

On the basis of the ${}^{31}\text{P}$ NMR spectra it is assumed that the binuclear complexes 4a–c and 5a–c are fluxional molecules in solution and undergo configurational $Z/E \rightleftharpoons E/Z$ interconversion; no significant signal broadening or splitting could be observed down to -90°C in the cases of $\text{S}(\text{N}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5])_2$ and $[(\text{CO})_5\text{Mo}]{}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (4b). Hahn-spin-echo experiments were used to determine coupling constants ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{15}\text{N})$. The ${}^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the chiral chelate complexes ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}({}^t\text{Bu})\text{Ph}[\text{M}(\text{CO})_4]$ (7a–c) are temperature-dependent, indicating restricted rotation of the phenyl substituent around the P–C bond ($\Delta G^\ddagger = 57.1 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ in 7c).

Zusammenfassung

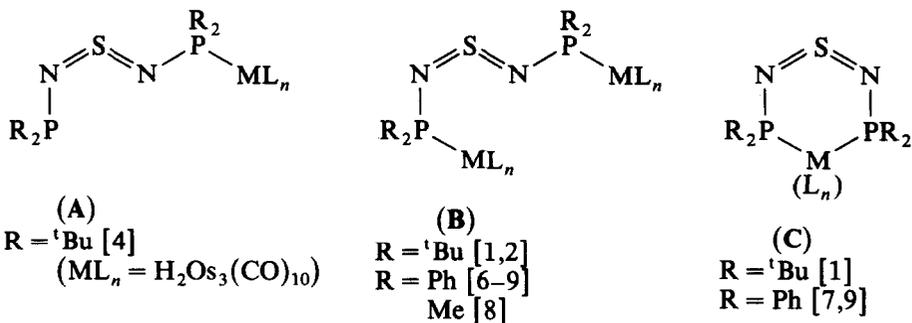
Zusätzlich zu den Carbonylmetall-Komplexen des Bis(di-tert-butylphosphino)schwefeldiimids, ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}{}^t\text{Bu}_2$ (1), wurden Carbonylmetall-Derivate der unsymmetrisch substituierten Schwefeldiimide ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2$ (2) und ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}({}^t\text{Bu})\text{Ph}$ (3) dargestellt und durch NMR-, IR- und Massen-Spektroskopie charakterisiert. In Gegenwart THF-stabilisierter Pentacarbonylmetall 16-Elektronen-Komplexfragmente, $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (a), Mo (b), W (c)), reagieren 2 und 3 unter Bildung von Zweikernkomplexen, $[(\text{CO})_5\text{M}]{}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(\text{R})\text{Ph}[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (4a–c), ${}^t\text{Bu}$ (5a–c)). Die

Norbornadien-Verbindungen $M(\text{CO})_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ können zur Darstellung von Chelatkomplexen von **2** und **3** mit 14-Elektronen-Komplexfragmenten $[M(\text{CO})_4]$ wie ${}^1\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(\text{R})\text{Ph}[M(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**6a-c**), ${}^1\text{Bu}$ (**7a-e**)) verwendet werden. Die Strukturen der neuen Komplexe wurden anhand ihrer ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sichergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Substitution an den beiden Phosphorzentren in **2** und **3** kann eine Vielzahl von NMR-Parametern ermittelt werden, die bei symmetrisch substituierten Phosphinoschwefeldiimiden wie **1** und ihren Metallkomplexen nicht leicht zugänglich sind.

Anhand der ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wird angenommen, daß die zweikernigen Komplexe **4a-c** und **5a-c** in Lösung nicht-starre Moleküle sind und Konfigurations-Umwandlungen $Z/E \rightleftharpoons E/Z$ eingehen. Es konnte für $\text{S}(\text{N}-\text{P}^1\text{Bu}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5])_2$ und $[(\text{CO})_5\text{Mo}]{}^1\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (**4b**) keine signifikante Signalverbreiterung oder Aufspaltung bis hinunter zu -90°C beobachtet werden. Hahn-Spin-Echo-Experimente wurden zur Bestimmung von Kopplungskonstanten ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{15}\text{N})$ herangezogen. Die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der chiralen Chelatkomplexe ${}^1\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}({}^1\text{Bu})\text{Ph}[M(\text{CO})_4]$ (**7a-c**) sind temperaturabhängig und weisen auf eine gehinderte Rotation des Phenyl-Substituenten um die P-C Bindung hin ($\Delta G^\ddagger = 57.1 \pm 1 \text{ kJ/Mol}$ in **7c**).

Einleitung

In vorausgehenden Arbeiten [1,2] haben wir über Carbonylmetall-Komplexe des Bis(di-tert-butylphosphino)schwefeldiimids (**1**) berichtet. Grundsätzlich können bifunktionelle Phosphane wie **1** mindestens 3 Typen von Komplexverbindungen (**A**, **B**, **C**) bilden (vgl. Lit. [1,3]):



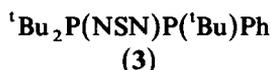
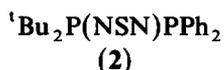
Komplexe der Struktur **A**, in denen nur eines der beiden Phosphorzentren koordiniert ist, reagieren leicht zu Produkten der Strukturtypen **B** und **C** weiter. Im Falle des Primäraddukts [4] von **1** an den ungesättigten Cluster $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ tritt oberhalb von 0°C eine Spaltung der vom Metall entfernteren S=N Doppelbindung ein, wobei der Cluster $\text{HO}_3(\text{CO})_9[\text{P}^1\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ [4,5] gebildet wird.

In der Regel werden bei der Umsetzung von **1** mit Carbonylmetall-Komplexen beide Phosphoratome zur Komplexbildung herangezogen. Dabei kann **1** entweder eine Brücke zwischen zwei 16-Elektronen-Komplexfragmenten ausbilden (Typ **B**, $\text{ML}_n = \text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [1], $\text{Fe}(\text{CO})_4$ [1], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ [2]) oder als Chelatligand an 14-Elektronen-Komplexfragmente angelagert werden (Typ **C**, $\text{ML}_n = \text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [1]). In beiden Fällen, **A** und **B**, sind die Phosphoratome des symmetrisch substituierten Schwefeldiimids **1** jeweils in gleichartiger Weise koordiniert.

Nach Untersuchungen von Chivers und Mitarbeitern [6-9] lassen sich Carbonylmetall-Komplexe des Typs **A** und **B** auf indirektem Wege auch von Phosphinoschwefeldiimiden $\text{S}(\text{N}-\text{PR}_2)_2$ erhalten, die als solche nicht isoliert werden

konnten. Dazu werden die Carbonylmetall-Komplexe von Diorganylchlorphosphanen, $[(CO)_5M]PR_2Cl$ und $[(CO)_4M](PR_2Cl)_2$ ($R = Ph$), mit dem Salz K_2SN_2 umgesetzt; je nach Art des Edukts und den Reaktionsbedingungen entstehen bevorzugt Zweikernkomplexe mit Phosphinoschwefeldiimid-Brücke (Typ **B**: $S(N-PR_2[M(CO)_5])_2$, $M = Cr$ [7,9], Mo [6,7,9]; $R = Ph$) oder Chelatkomplexe (Typ **C**: $S(N-PR_2)_2[M(CO)_4]$, $M = Cr$, Mo [7,9]; $R = Ph$). Für die offenen Komplexe des Typs **B** ist in Lösung eine fluktuierende Struktur ($Z/E \rightleftharpoons E/Z$) anzunehmen.

Da vor kurzem nun auch unsymmetrisch substituierte Phosphinoschwefeldiimide ${}^tBu_2P(NSN)PRR'$ ($R = R' = Ph$ (2), Cy , iPr , Et ; $R = {}^tBu$, $R' = Ph$ (3)) dargestellt werden konnten [10], berichten wir hier über die Synthese einiger neuer Modell-Koordinationsverbindungen. Dabei sollte die unterschiedliche Substitution an den Phosphoratomen eine Vielzahl von NMR-Parametern leicht zugänglich machen, die in den symmetrisch substituierten Derivaten nicht ohne weiteres erhältlich sind. Im folgenden werden Carbonylchrom-, -molybdän- und -wolfram-Verbindungen der beiden Komplextypen **B** und **C** mit den bifunktionellen Phosphinoschwefeldiimiden 2 und 3 beschrieben. Ebenso wie 1 läßt sich auch 2 in kristalliner Form isolieren; 3 wurde als (nicht ganz reines) rotes Öl eingesetzt [10].

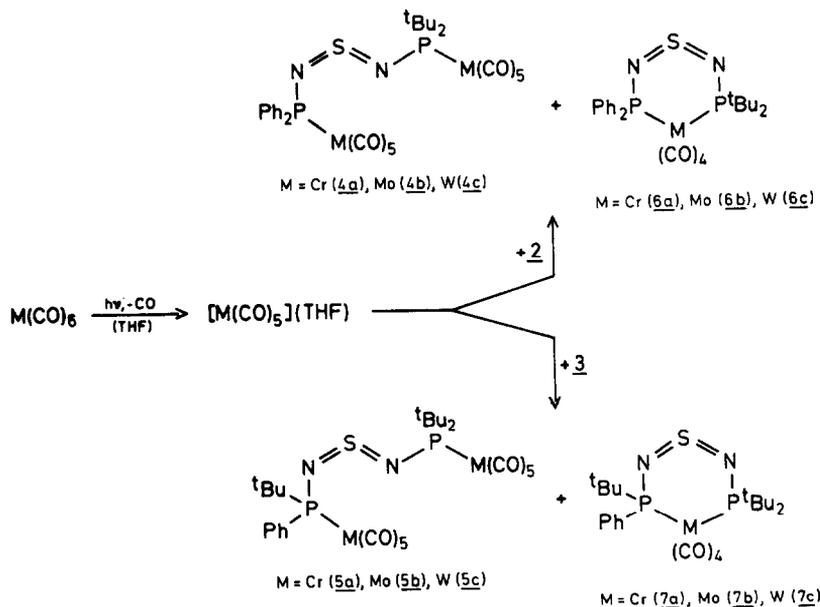


Als weitere Methode zur Darstellung von zweikernigen Komplexen des Typs **B** kann die basen-katalysierte Kondensation [8,9] von Thionylimidophosphan-Komplexen, $[(CO)_5M]PR_2(NSO)$ ($M = Cr$, Mo [8,9]; $R = Me$ [8], Ph [8,9]) in Gegenwart von Kalium-tert-butylat, $KO{}^tBu$, verwendet werden. Auf diesem Wege sollten auch Komplexe mit unsymmetrisch substituierten Phosphinoschwefeldiimiden zugänglich sein. Tatsächlich wird bei der Umsetzung von $\{[(CO)_5Cr]PPh_2-NS(O)({}^tBu)\}K$ mit $[(CO)_5Cr]PMe_2(NSO)$ unter SO_2 -Abspaltung der zweikernige Komplex $[(CO)_5Cr]Ph_2P(NSN)PMe_2[Cr(CO)_5]$ im Gemisch mit den Komplexen der entsprechenden beiden symmetrisch substituierten Schwefeldiimide gebildet [8]; eine Trennung der 3 Produkte gelang jedoch nicht. Demgegenüber lassen sich die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen 12 Koordinationsverbindungen der unsymmetrischen Schwefeldiimide 2 und 3 leicht durch direkte Synthese in reiner Form erhalten. Die Komplexe sind unter Luftausschluß beständig.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der Komplexe

Die Addition der durch Photolyse der Hexacarbonyl $M(CO)_6$ ($M = Cr$ (a), Mo (b) und W (c)) in Tetrahydrofuran-Lösung entstehenden 16-Elektronen-Komplexfragmente $[M(CO)_5]$ an die Schwefeldiimide 2 und 3 verläuft wie erwartet, wenn auch mit geringen Ausbeuten. Neben den orange gefärbten Zweikernkomplexen 4a-c und 5a-c (Typ **B**) entstehen als weitere Produkte die intensiv roten Chelatkomplexe 6a-c bzw. 7a-c (Typ **C**). Mit zunehmender Temperatur der Reaktionslösungen und mit steigender Reaktionsdauer nimmt der Anteil der Chelatkomplexe (Typ **C**) im Produktgemisch zu, wie es auch bei den analogen Umsetzungen des symmetrisch substituierten Schwefeldiimids 1 beobachtet wird [1].



Die beiden Produkte der Strukturtypen **B** und **C** lassen sich durch Säulenchromatographie an Silicagel trennen.

Frei von Zweikernkomplexen entstehen die Chelatkomplexe **6a–c** und **7a–c**, wenn die Schwefeldiimide **2** und **3** in Hexanlösung direkt mit den in Form der Norbornadienverbindungen $M(CO)_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ stabilisierten 14-Elektronen-Komplexfragmenten $[M(CO)_4]$ umgesetzt werden.

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Die spektroskopischen Daten der Zweikernkomplexe **4a–c** und **5a–c** (Strukturtyp **B**) sind in Tabelle 1, die der Chelatkomplexe **6a–c** und **7a–c** (Strukturtyp **C**) in Tabelle 2 zusammengefasst.

Nach den Spektren enthalten alle 12 neuen Komplexe das jeweilige Phosphinoschwefeldiimid (**2** bzw. **3**) in unveränderter Form. Die Massenspektren zeigen in fast allen Fällen (außer bei **4b**) das Molekülion, aus dem die CO-Liganden schrittweise abgespalten werden. Die IR-Lösungsspektren ($\nu(\text{CO})$ -Bereich in Hexan) lassen sich im Falle der Zweikernkomplexe **4a–c** und **5a–c** durch Überlagerung zweier, geringfügig unterschiedlicher Pentacarbonylmetall-Muster erklären; bei den Chelatkomplexen **6a–c** und **7a–c** wird das erwartete Muster *cis*-disubstituierter Tetracarbonylmetall-Verbindungen beobachtet. Die IR-Festkörperspektren (in KBr) sind bandenreich; die Zuordnung der dem Schwefeldiimid-Gerüst entsprechenden Valenzabsorptionen, $\nu_{as}(\text{NSN})$ und $\nu_s(\text{NSN})$, im Bereich zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} konnte versuchsweise durch Vergleich mit den Spektren der analogen Komplexe des Bis(di-tert-butylphosphino)schwefeldiimids (**1**) getroffen werden [1].

NMR-Spektren der Zweikernkomplexe **4a–c** und **5a–c** (Tabelle 1)

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind die Signale der tert-Butyl-Substituenten erwartungsgemäß aufgrund der ^{31}P - ^1H bzw. ^{31}P - ^{13}C Spin-Spin-Kopplung in

Dubletts aufgespalten. Bei **5a–c** führt die Anwesenheit eines chiralen Phosphorzentrums zusätzlich zur Verdopplung der Resonanzen für die diastereotopen tert.-Butylreste der P^tBu_2 -Gruppe.

Die Zuordnung der 1 Butyl-Resonanzsignale erfolgte im Falle der Verbindungen **5a–c** durch zweidimensionale (2D) heteronukleare Verschiebungs-Korrelations-NMR-Spektroskopie, (2D)- $^{13}C/^1H$ -NMR [11], und durch Vergleich der Größe der Kopplungskonstanten. In Fig. 1 ist das Korrelationsspektrum für den Wolframkomplex $[(CO)_5W]^tBu_2P(NSN)P(^tBu)Ph[W(CO)_5]$ (**5c**) wiedergegeben; Fig. 1a zeigt den Bereich der quartären Kohlenstoffatome, Fig. 1b den entsprechenden Bereich der Methylsignale. In Fig. 1a ist deutlich zu erkennen, daß die beiden ^{13}C -Dubletts bei tieferem Feld (δ 40.9 und 41.4 ppm) eine viel kleinere Kopplungskonstante haben als das Dublett bei höherem Feld (δ 38.6 ppm). Die (2D)- $^{13}C/^1H$ -NMR-Spektren enthalten auch Informationen über die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten. Aus der Neigung ("tilt") der Kreuzsignale in Fig. 1 ergibt sich, daß $^1J(^{31}P, ^{13}C)$, $^2J(^{31}P, ^{13}C)$ und $^3J(^{31}P, ^1H)$ gleiches Vorzeichen besitzen. Da vermutlich $^3J(^{31}P, ^1H) > 0$ ist [12], sind alle drei Kopplungskonstanten positiv. Im Gegensatz dazu ist in den Schwefeldiimiden 1–3 das Vorzeichen von $^1J(^{31}P, ^{13}C)$ der tert.-Butylgruppen entgegengesetzt zu $^3J(^{31}P, ^1H)$.

Die Zuordnung der vier Carbonyl-Dubletts zu den *cis*- und *trans*-ständigen CO-Liganden ist aufgrund der unterschiedlichen Signalintensitäten (4(*cis*):1(*trans*)) eindeutig. Da für die ^{13}C -Resonanz der *cis*-ständigen CO-Liganden in **5a–c** trotz des Chiralitätszentrums am Phosphor des $PPh(^tBu)$ -Substituenten jeweils nur ein Dublett beobachtet wird, kann auf eine ungehinderte Rotation des $[(CO)_5M]$ -Fragments um die Phosphor–Metall-Bindungsachse geschlossen werden.

Wie schon für die Zweikernkomplexe des symmetrisch substituierten Bis(di-tert-butylphosphino)schwefeldiimids (**1**), $S(N-P^tBu_2[M(CO)_5])_2$, festgestellt [1], liegen

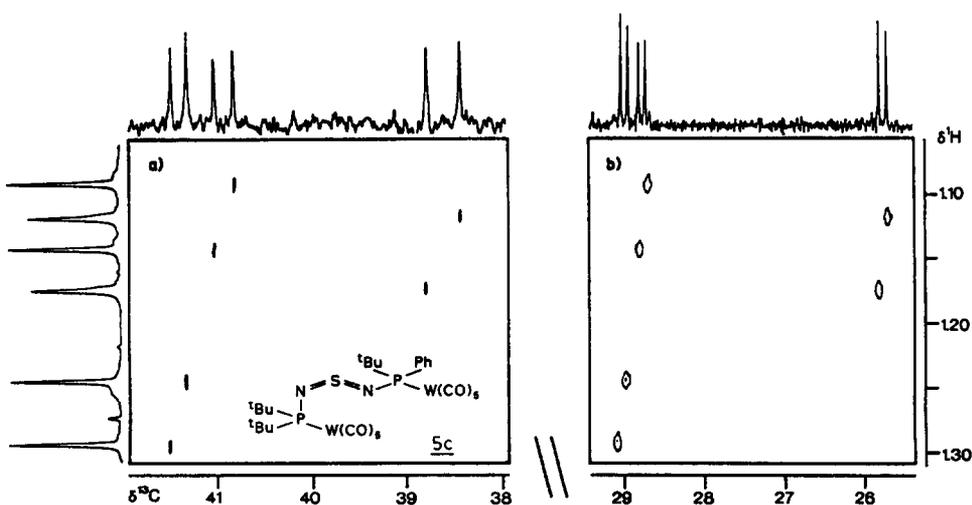


Fig. 1. Zweidimensionale (2D) heteronukleare $^{13}C/^1H$ -Verschiebungskorrelation für die tert.-Butylgruppen an den Phosphoratomen im Zweikernkomplex $[(CO)_5W]^tBu_2P(NSN)P(^tBu)Ph[W(CO)_5]$ (**5c**). (a) Quartäre ^{13}C -Kerne (Wartezeiten errechnet für $^2J(^{13}C, ^1H) = 4$ Hz und der Kopplung mit neun äquivalenten 1H -Kernen). (b) Methylgruppen.

Tabelle 1
Spektroskopische Charakterisierung der zweikernigen Pentacarbonylmetall-Komplexe

Komplex	[(CO) ₅ M] ¹ Bu ₃ P(NSN)PPh ₂ [M(CO) ₅]			[(CO) ₅ M] ¹ Bu ₂ P(NSN)P(^t Bu)Ph[M(CO) ₅]		
	M = Cr (4a)	Mo (4b)	W (4c)	M = Cr (5a)	Mo (5b)	W (5c)
IR (cm ⁻¹)	2066w, 2060w, 1960sh, 1946s, 1938sh	2075w, 2070w, 1953s, 1944s	2075w, 2069w, 1958m, 1945s, 1937s	2060m, 1949s, 1942sh, 1938sh	2070w, 1953vs, 1944vs	2069w, 1982m, 1946s, 1936sh
$\nu_{as}(\text{NSN})$ (KBr) ^a	1182vs, 1173vs	1183s, 1173s	1183s, 1173s	1185m, 1175m	1172s	1186m, 1173m
$\nu_s(\text{NSN})$ (KBr) ^a	1079m	1073m	1077m	1071m	1076w	1071m
¹ H-NMR (ppm) ^b						
$\delta(^t\text{Bu}_2\text{P})$	1.13 d [14.5]	1.04 d [14.7]	1.01 d [14.9]	1.20 d [14.5]	1.10 d [14.7]	1.12 d [14.9]
$\delta(\text{PhP})$	7.45 m 7.69 m	7.41 m 7.65 m	7.41 m 7.60 m	1.31 d [14.5] 1.16 d [16.3] 7.45 m 7.64 m	1.25 d [14.6] 1.13 d [16.4] 7.44 m 7.60 m	1.27 d [14.9] 1.15 d [16.7] 7.45 m 7.61 m
¹³ C-NMR (ppm) ^c						
$\delta(\text{Me}_3\text{C}_2\text{P})$	28.6 d [6.0]	28.3 d [7.6]	28.5 d [6.5]	28.8 d [6.1] 29.0 d [6.1]	28.6 d [7.4] 28.8 d [7.4]	28.8 d [6.6] 29.0 d [6.6]
$\delta(\text{Me}_3\text{C}(\text{P}))$				26.0 d [6.6]	25.8 d [7.8]	25.8 d [6.7]

$\delta(\text{Me}_3\text{C})_2\text{P}$	41.4 d [9.3]	39.6 d [9.3]	40.7 d [14.1]	41.7 d [9.5] 42.0 d [7.6]	39.9 d [10.3] 40.2 d [8.0]	40.9 d [15.1] 41.4 d [12.6]
$\delta(\text{Me}_3\text{C})\text{P}$	138.2 d [41.4]	138.5 d [40.9]	138.2 d [47.1]	39.3 d [21.3]	37.7 d [21.8]	38.6 d [26.4]
$\delta(\text{Ph-C}^1)$	130.7 d [13.1]	130.8 d [14.7]	130.9 d [13.9]	133.4 d [27.1]	132.6 d [25.0]	132.3 d [31.7]
C^2	128.9 d [9.8]	128.9 d [10.4]	128.9 d [10.6]	131.7 d [12.1]	132.2 d [13.6]	132.3 d [12.8]
C^3	130.7 s [<1]	130.7 s [<1]	130.9 d [1.6]	128.2 d [9.6]	128.1 d [9.7]	128.3 d [9.8]
C^4	215.7 d [13.6]	204.9 d [9.1]	196.2 d [6.9]	130.6 d [2.1]	130.7 d [2.2]	130.9 d [1.8]
$\delta(\text{CO})_{\text{cis}}$	217.3 d [11.4]	206.4 d [8.2]	197.9 d [6.6]	216.6 d [12.6]	205.7 d [8.6]	197.1 d [6.4]
$\delta(\text{CO})_{\text{trans}}$	220.4 d [4.4]	209.4 d [25.2]	197.3 d [25.1]	217.5 d [11.6]	206.5 d [8.2]	198.2 d [6.5]
	220.7 d [6.5]	209.4 d [24.5]	198.6 d [24.0]	220.5 d [8.1]	209.1 d [25.3]	197.4 d [24.9]
				220.6 d [7.0]	209.5 d [25.1]	197.6 d [24.4]
$^3\text{P-NMR (ppm)}^d$						
$\delta(^1\text{Bu}_2\text{P})$	149.9 s	131.8 s /	114.7 s (244.1)	150.9 s	132.7 s	115.5 s (241.7)
$\delta(\text{Ph}_2\text{P})$	109.8 s	87.7 s	66.1 s (255.9)	132.6 s	112.8 s	94.2 s (250.3)
$\delta(\text{Ph}(^1\text{Bu})\text{P})$		n.b.				
$MS (m/e)^e$	774 (8%)		1038 (16%)	754 (0.8%)	841 (0.8%)	1018 (21%)

^a Versuchsweise Zuordnung der $\nu(\text{NSN})$ -Valenzschwingung (vgl. Lit. [1]). ^b CDCl_3 -Lösung, Raumtemperatur (d Dublett, m Multiplett), [Kopplungskonstante $^3J(^3\text{P}, ^1\text{H})$ (Hz)]. ^c CDCl_3 -Lösung, Raumtemperatur (d Dublett), [Kopplungskonstante $^4J(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$ (Hz), $n = 1, 2$]. ^d CDCl_3 -Lösung, -10°C (s Singulett), rel. 85% Phosphorsäure, [Kopplungskonstante $^1J(^{133}\text{W}, ^3\text{P})$ (Hz)]; Vergleichswerte für 1: $\delta(^1\text{Bu}_2\text{P})$ 93.2 (CD_2Cl_2 , -10°C); 2 $\delta(^1\text{Bu}_2\text{P})$ 93.1, $\delta(\text{Ph}_2\text{P})$ 49.2 (CDCl_3 , -10°C); 3 $\delta(\text{Ph}(^1\text{Bu})\text{P})$ 70.5 ppm (CDCl_3 , -10°C). ^e Massenspektrum, höchster Peak (% Intensität), bezogen auf ^{52}Cr , ^{98}Mo und ^{144}N ($M^+ = \text{Molekulation}$). / $^1J(^3\text{P}, ^{15}\text{N})$ 52.8 Hz; $\Delta(^{14}\text{N}/^{15}\text{N}) = -0.05128$ ppm.

Tabelle 2

Spektroskopische Charakterisierung der Tetracarbonylmetall-Chelatkomplexe

Komplex	$\{^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2\}[\text{M}(\text{CO})_4]$		$\{^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(^t\text{Bu})\text{Ph}\}[\text{M}(\text{CO})_4]$	
	M = Cr (6a)	Mo (6b)	M = Cr (7a)	Mo (7b)
<i>IR</i> (cm^{-1})				
$\nu(\text{CO})$ (Hexan)	2012m, 1926m, 1904s	2025m, 1935m, 1913s	2010m, 1919w, 1905s, 1892m	2022m, 1928m, 1914s, 1901m
$\nu_{\text{as}}(\text{NSN})$ (KBr) ^a	1168vs	1170vs	1171s	1173s
$\nu_{\text{s}}(\text{NSN})$ (KBr) ^a	1119 s	1123vs	1121s	1125m
¹ H-NMR (ppm) ^b				
$\delta(^t\text{Bu}_2\text{P})$	1.27 d [14.0]	1.23 d [14.3]	1.02 d [14.0] 1.38 d [13.7]	0.97 d [14.2] 1.33 d [14.1]
$\delta(^t\text{BuP})$	7.40 m	7.37 m	1.14 d [14.9]	1.09 d [15.3]
$\delta(\text{PhP})$	7.63 m	7.61 m	7.38 m	7.37 m
			7.50 m	7.50 m
¹³ C-NMR (ppm) ^c				
$\delta(\text{Me}_3\text{C})_2\text{P}$	29.2 d [5.9]	28.9 d [7.5]	29.1 d [6.6] 29.6 d [5.3]	28.6 d [7.8] 29.1 d [6.8]
$\delta(\text{Me}_3\text{C})\text{P}$			26.2 d [5.4]	25.5 d [6.9] 25.7 d [6.5]
				2019m, 1922m, 1905s, 1897m
				1173s 1126m
				1.00 d [14.4] 1.35 d [14.3] 1.09 d [15.5] 7.38 m 7.51 m
				28.8 d [7.0] 29.4 d [5.9] 25.7 d [6.5]

$\delta(\text{Me}_3\text{C})_2\text{P}$	42.5 d [9.3]	40.7 d [9.1]	41.6 dd [13.7;0.6]	41.8 dd [22.0;1.4] 43.5 dd [11.8;0.9] 41.4 dd [22.0;1.4]	40.1 d [7.6] 41.2 d [11.0] 39.5 dd [21.2;1.1] 135.8 d [32.7]	40.6 d [12.5] 42.5 dd [15.8;1.1] 40.8 dd [25.6;1.1] 135.1 d [32.7]
$\delta(\text{Me}_3\text{C})\text{P}$	138.5 d [40.0]	138.9 d [39.3]	138.5 d [42.5]	133.0 breit	130.7 d [9.4]	127.7 d [9.8]
$\delta(\text{Ph}-\text{C}^1)$	129.8 d [11.7]	129.9 d [13.6]	130.1 d [13.4]	127.8 d [8.9]	130.0 d [2.1]	130.2 d [1.6]
C^2	128.3 d [9.7]	128.3 d [9.8]	128.4 d [10.3]	129.9 d [2.3]	210.5 dd [8.8;8.8]	202.8 dd [3.3;3.1]
C^3	129.9 s	130.0 s	130.2 s	221.4 dd [13.4;11.7]	210.6 dd [9.0;9.0]	202.9 dd [3.3;3.1]
C^4	220.9 dd [15.1;12.1]	210.0 dd [9.1;9.1]	202.1 dd [7.6;6.9]	225.9 dd [11.8;3.7]	214.6 dd [27.5;8.5]	204.5 dd [22.5;3.7]
$\delta(\text{CO})_{\text{aq}}$	224.5 dd [12.1;4.2]	213.7 dd [26.4;8.3]	203.5 dd [25.5;5.6]	226.5 dd [11.2;4.1]	215.5 dd [26.2;8.5]	204.9 dd [22.7;3.5]
$\delta(\text{CO})_{\text{org}}$	226.6 dd [11.0;4.9]	215.5 dd [27.9;8.3]	206.5 dd [26.3;5.6]			
$^3\text{P-NMR (ppm)}^d$						
$\delta(^1\text{Bu}_2\text{P})$	129.0 d [46.4]	111.8 d [36.6]	91.1 d [34.2][229.5]	125.1 d [41.5]	108.7 d [33.1]	87.7 d [31.7][226.3]
$\delta(\text{Ph}_2\text{P})$	85.3 d [46.4]	63.1 d [36.6]	37.5 d [34.2][244.1]	98.3 d [41.5]	80.0 d [34.2]	55.5 d [31.7][236.8]
$\delta(\text{Ph}(\text{Bu})\text{P})$						
MS (m/e)^e	554 (16%)	600 (2%)	686 (8%)	534 (12%)	580 (1.5%)	666 (2%)

^a Versuchsweise Zuordnung der $\nu(\text{NSN})$ -Valenzschwingung (vgl. Lit. [1]). ^b CDCl_3 -Lösung Raumtemperatur (d Dublett, m Multiplett), [Kopplungskonstante $^3J(^3\text{P},^1\text{H})$ (Hz)]. ^c CDCl_3 -Lösung, Raumtemperatur (d Dublett), [Kopplungskonstante $^2J(^3\text{P},^3\text{C})$ (Hz), $n=1,2$]. ^d CDCl_3 -Lösung, -10°C (s Singulett), rel. 85% Phosphorsäure, [Kopplungskonstante $^1J(^{183}\text{W},^3\text{P})$ (Hz)]; Vergleichswerte für 1: $\delta(^1\text{Bu}_2\text{P})$ 93.2 (CD_2Cl_2 , -10°C); 2 $\delta(^1\text{Bu}_2\text{P})$ 93.1, $\delta(\text{Ph}_2\text{P})$ 49.2 (CDCl_3 , -10°C); 3 $\delta(\text{Ph}(\text{Bu})\text{P})$ 70.5 ppm (CDCl_3 , -10°C). ^e Massenspektrum, höchster Peak (% Intensität), bezogen auf ^{52}Cr , ^{96}Mo und ^{184}W (M^+ = Molekülion).

die Trends der Kopplungskonstanten ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{CO})$ bei Variation des Metalls ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) auf der Linie der Erfahrungen, die für andere Phosphankomplexe des Typs $M(\text{CO})_5\text{L}$ gemacht wurden [13–15]. Die *trans*-Kopplung ist—unter Berücksichtigung des Vorzeichens (vgl. Lit. [15])—immer größer als die *cis*-Kopplung. Für die Chromkomplexe **4a** und **5a** ergibt sich (vgl. Lit. [14]), daß sowohl ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{CO})$ -*cis* als auch ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{CO})$ -*trans* negativ sind, während bei den Molybdän- und Wolfram-Komplexen (**4b,c** und **5b,c**) die *cis*-Kopplungskonstante negativ, die *trans*-Kopplungskonstante positiv ist.

Alle ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Zweikernkomplexe **4a–c** und **5a–c** zeigen bei -10°C nur jeweils zwei Singulets, die eindeutig zugeordnet werden können. Es ist daher anzunehmen, daß sich in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Konfigurationsisomeren *Z/E* und *E/Z* einstellt; nach Untersuchungen von Chivers et al. [6–9] an Bis(dimethylphosphino)- und Bis(diphenylphosphino)schwefeldiimid-Komplexen lassen sich solche Gleichgewichte bei tiefer Temperatur ($< -50^\circ\text{C}$) einfrieren. Die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Wolframkomplexe **4c** und **5c** enthalten aufgrund der ${}^{183}\text{W}$ - ${}^{31}\text{P}$ Spin-Spin-Kopplung Satellitensignale; die Kopplungskonstanten ${}^1J({}^{183}\text{W}, {}^{31}\text{P})$ liegen im erwarteten Bereich [1] von 240–260 Hz.

Es ist bemerkenswert, daß die Aktivierungsenergie für die $E/Z \rightleftharpoons Z/E$ -Umwandlung offenbar viel niedriger liegt, wenn sterisch anspruchsvollere Reste (z.B. tert-Butyl-Gruppen) am Phosphor gebunden sind. So läßt sich für $\text{S}(\text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5])_2$ in Aceton/ CH_2Cl_2 bis -90°C keine Aufspaltung oder nennenswerte Verbreiterung der ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen erkennen. Ebenso werden für **4b** im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bis -90°C lediglich zwei ${}^{31}\text{P}$ -Signale beobachtet, anstelle der zu erwartenden vier ${}^{31}\text{P}$ -Signale für die beiden möglichen *E/Z*-Isomeren. Dabei ist zu beachten, daß **4b** in der Ph_2P -Hälfte des Moleküls mit dem Zweikernkomplex $\text{S}(\text{N}-\text{PPh}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5])_2$ [6–9] übereinstimmt, für den im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Koaleszenz der ${}^{31}\text{P}$ -Signale bei -60°C gefunden wurde ($\Delta G^\ddagger = 39.4 \pm 1 \text{ kJ/Mol}$ [6]).

Größere Substituenten am Phosphoratom erzwingen eine Aufweitung des Bindungswinkels P–N–S, zumindest für die *Z*-ständige Gruppe [2]. Damit wird offenbar auch die Barriere für die $E/Z \rightleftharpoons Z/E$ Umlagerung herabgesetzt. Der Befund für **4b** läßt darauf schließen, daß bereits der erhöhte sterische Anspruch auf einer der beiden Seiten des Schwefeldiimids die konformative Labilität begünstigt.

Die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Komplexe des Typs **B** haben bei Raumtemperatur eine Halbwertsbreite von ca. 2 bis 10 Hz, je nach Substituenten an den Phosphoratomen, nach Lösungsmittel und Konzentration. Diese Linienbreiten beruhen weniger auf dynamischen Effekten wie z.B. der $E/Z \rightleftharpoons Z/E$ Isomerisierung als vielmehr auf der Nachbarschaft zum ${}^{14}\text{N}$ -Kern ($I = 1$) und damit auf partiell relaxierten skalaren Kopplungen ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{14}\text{N})$. Um dies zu belegen, haben wir für $\text{S}(\text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5])_2$ und für **4b** Hahn-Spin-Echo-Experimente durchgeführt. Dabei wurde die refokussierende INEPT-Pulssequenz [16] um eine Hahn-Spin-Echo-Pulsfolge erweitert [17,18]. Dies führt, bei entsprechender Wartezeit (vgl. Fig. 2), zu einer Reduzierung der Intensität des ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signals des ${}^{31}\text{P}$ - ${}^{14}\text{N}$ -Isotopomeren, während das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des ${}^{31}\text{P}$ - ${}^{15}\text{N}$ -Isotopomeren davon nur wenig betroffen ist. Somit erleichtert diese Technik die Beobachtung der ${}^{15}\text{N}$ -Satelliten und den Zugang zu den Kopplungskonstanten ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{15}\text{N})$. Zudem lassen sich kleine Kopplungen bestimmen, die im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des ${}^{31}\text{P}$ - ${}^{14}\text{N}$ -Isotopomeren aufgrund der Linienbreite nicht aufgelöst sind. Im Beispiel in Fig. 2 wird die homonukleare Kopplung

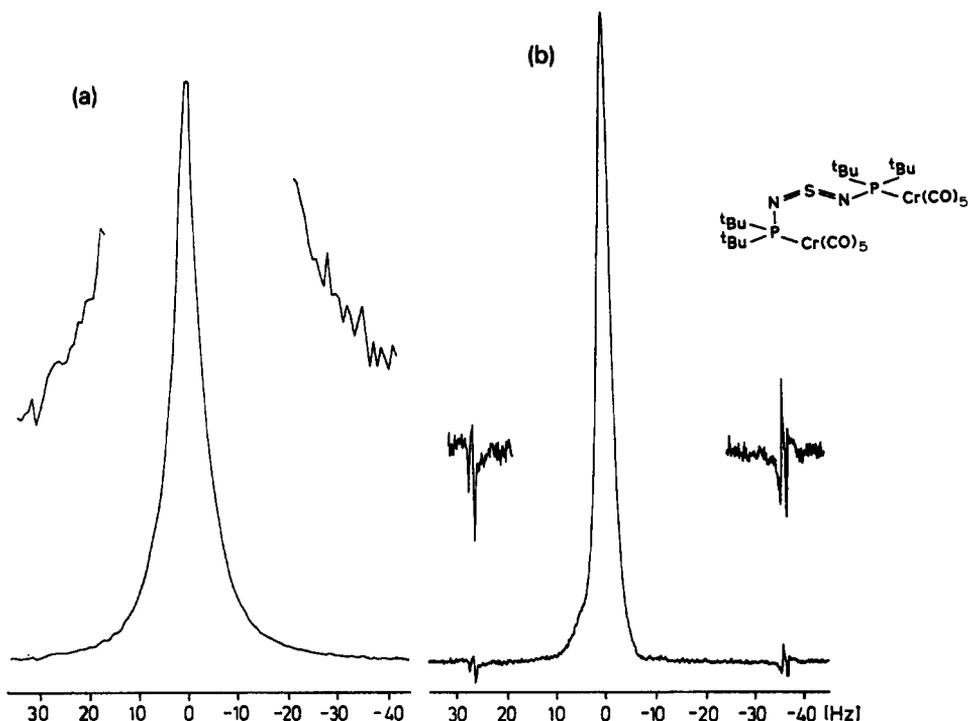
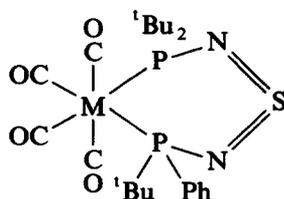
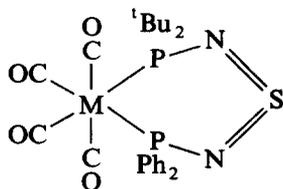


Fig. 2. 121.5 MHz ^{31}P -NMR-Spektren von $[\text{CO}]_5\text{Cr}[\text{tBu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}]\text{tBu}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton-}d_6$ bei 26°C . (a) Aufgenommen mit der refokussierenden INEPT-Pulssequenz [$^3J(^{31}\text{P},^1\text{H}) = 14.5$ Hz] und ^1H -Entkopplung. ^{15}N -Satelliten lassen sich nicht sicher zuordnen. (b) Aufgenommen mittels Hahn-Spin-Echo-erweiterter (Wartezeit: 0.2 s), refokussierender INEPT-Pulssequenz und ^1H -Entkopplung. Die ^{15}N -Satelliten-Signale sind gut zu erkennen [$^1J(^{31}\text{P},^{15}\text{N}) = 63.0$ Hz; $^4J(^{31}\text{P},^{31}\text{P}) = 1.2$ Hz; Isotopeneffekt auf $\delta^{31}\text{P}$: $\Delta(^{14}\text{N}/^{15}\text{N}) = -0.0424$ ppm]. Die Phasenverzerrung ist darauf zurückzuführen, daß in einfachen Hahn-Spin-Echo-Experimenten die Effekte homonuklearer Spin-Spin-Kopplungen nicht refokussiert werden.

$^4J(^{31}\text{P},^{31}\text{P})$ (1.2 Hz) erhalten, da die Äquivalenz der beiden Phosphoratome in dem Isotopomeren mit dem $^{31}\text{P}-^{15}\text{N}^{14}\text{N}-^{31}\text{P}$ -Fragment aufgehoben ist. Als weiterer, bisher kaum genutzter NMR-Parameter wird der Isotopeneffekt [$\Delta(^{14}/^{15}\text{N})$] auf die chemische Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ gemessen.

NMR-Spektren der Chelatkomplexe 6a–c und 7a–c (Tabelle 2)

In den einkernigen Tetracarbonylmetall-Komplexen des Typs C besetzen die beiden Phosphoratome zwei *cis*-ständige Positionen des Koordinationsoktaeders; die Bis(phosphino)schwefeldiimide werden als Chelatliganden in der *Z/Z*-Konfiguration fixiert.



(M = Cr (6a), Mo (6b), W (6c))

(M = Cr (7a), Mo (7b), W (7c))

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Methylsignale der tert-Butylgruppen in den Chelatkomplexen **6a–c** und **7a–c** sind—wie bei den zweikernigen Komplexen **4a–c** und **5a–c**—durch Kopplung mit ^{31}P in Dubletts aufgespalten, und bei **7a–c** tritt wieder die Verdopplung der Resonanzsignale für die $^t\text{Bu}_2\text{P}$ -Gruppe auf, die die Anwesenheit des chiralen $\text{Ph}(^t\text{Bu})\text{P}$ -Zentrums anzeigt.

Mit Hilfe von (2D)- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR-Korrelationsspektren konnten für **7c** die tert-Butylsignale eindeutig zugeordnet werden. Das ^1H -NMR-Dublett mit der größten Kopplungskonstante (δ 1.09 ppm, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ 15.5 Hz) gehört zum ^tBu -Rest des $\text{Ph}(^t\text{Bu})\text{P}$ -Substituenten. Die beiden diastereotopen ^tBu -Gruppen des $^t\text{Bu}_2\text{P}$ -Substituenten liegen offenbar in chemisch sehr unterschiedlicher Umgebung (δ 1.00 und 1.35 ppm). Die Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ und $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ haben nach den (2D)- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR-Korrelationsdiagrammen dasselbe—vermutlich positive (s.o.)—Vorzeichen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren im Bereich der Carbonylmetall-Gruppen (AXY-Systeme) bestätigen die angenommene Geometrie der oktaedrischen Komplexe. Die Chelatverbindungen **6a–c** zeigen jeweils drei Doppeldubletts, von denen eines zweifache Intensität und sehr ähnliche Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{AX}}$ und $^2J_{\text{AY}}$) aufweist und daher den zwei axialen CO-Liganden zugeordnet werden muß. Die beiden verbleibenden Doppeldubletts gehören jeweils zu einem der beiden äquatorialen CO-Liganden, sie zeigen zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten, von denen die kleinere als $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{CO})$ -*cis* anzusehen ist. Die Interpretation hinsichtlich Größe und Vorzeichen kann wie bei den Zweikernkomplexen **4a–c** und **5a–c** erfolgen (s.o.). Für die CO-Liganden der chiralen Chelatkomplexe **7a–c** werden vier Doppeldubletts gefunden, weil nun auch die beiden axialen CO-Gruppen chemisch unterschiedliche Positionen besetzen. Die Zuordnung der ^{13}CO -Signale zu axialen oder äquatorialen CO-Gruppen ist anhand der Größe der Kopplungskonstanten möglich.

Bei den ^{13}C -Resonanzen des Phenylrings von **7a–c** fällt auf, daß das Signal der *ortho*-Kohlenstoffatome schon bei Raumtemperatur verbreitert ist. Dies deutet auf eine Einschränkung der freien Drehbarkeit des Phenylrestes um die P–C-Bindung hin ($\Delta G^\ddagger = 57.1 \pm 1$ kJ/Mol bei **7c**). Tabelle 3 gibt die Phenyl- ^{13}C -Resonanzen für **7c** bei +25 und -40°C an; die $^{13}\text{C}(\textit{ortho})$ - und $^{13}\text{C}(\textit{meta})$ -NMR-Signale spalten beim Abkühlen auf.

Die Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Spektren im Phenylbereich von **7a–c** erinnert an vergleichbare Effekte bei temperaturabhängigen Messungen an Aryldi(mesityl)phosphanen und Aryldi(mesityl)phosphanoxiden [19,20], wo die Signalaufspaltungen auf die unterschiedlichen Wechselwirkungen der *ortho*-Ringpositionen mit dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms bzw. der P=O-Bindung

Tabelle 3

^{13}C -NMR-Signale ^a des Phenylrings von $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(^t\text{Bu})\text{Ph}[\text{W}(\text{CO})_4]$ (**7c**)

T ($^\circ\text{C}$)	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2/\text{C}^6)$	$\delta(\text{C}^3/\text{C}^5)$	$\delta(\text{C}^4)$
25	135.1 d [32.7]	131 (breit)	127.7 d [9.8]	130.2 d [1.6]
–40	133.7 d [32.7]	129.0 s [<1]	127.3 d [12.5]	129.9 d [1.6]
		132.6 d [24.5]	127.4 d [5.5]	

^a CDCl_3 -Lösung, δ -Werte (ppm), [Kopplungskonstante $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ (Hz)].

zurückgeführt wurden. (Trimesitylphosphan: $\Delta G^\ddagger = 45.2 \pm 1$ kJ/Mol; Trimesitylphosphanoxid: $\Delta G^\ddagger = 54.8 \pm 1$ kJ/Mol [20]). Die für 7a–c bei Raumtemperatur beobachteten ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen und Kopplungen sind demnach Mittelwerte aus den verschiedenen Orientierungen des Phenylrings.

Die ^{13}C -NMR-Signale der quartären Kohlenstoffatome der tert-Butylreste von 7a–c zeigen fast alle—neben der durch das direkt gebundene Phosphoratom verursachten Signalaufspaltung [$^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ —auch die durch Fernkopplung entstehende Feinaufspaltung [$^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$].

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Chelatkomplexe 6a–c und 7a–c bestehen in allen Fällen aus zwei Dubletts mit Aufspaltungen zwischen 32 und 47 Hz, die den Summen der beiden möglichen Kopplungswege $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) + ^4J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ entsprechen; bei den Wolframkomplexen treten aufgrund der ^{183}W – ^{31}P -Spin-Spin-Kopplung zusätzliche Satellitensignale auf. Da der Beitrag der $^4J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung in Chelatkomplexen sehr klein ist [21], können die beobachteten Kopplungskonstanten in guter Näherung als $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ angesehen werden. (Auch für die offenen Zweikernkomplexe 4a–c und 5a–c gilt $^4J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) < 1.5$ Hz.) Durch Vergleich des Trends im Betrag von $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ mit den bei den vergleichbaren Komplexen von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ [14] gefundenen Werten für $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ (Cr – 33.7 Hz, Mo – 28.6 Hz, W – 21.5 Hz) läßt sich folgern, daß auch bei den hier untersuchten Komplexen 6a–c und 7a–c das Vorzeichen dieser Kopplungskonstanten negativ ist.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter striktem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt; die Lösungsmittel Hexan, Diethylether und THF waren über Na/K-Legierung getrocknet; CH_2Cl_2 wurde über P_4O_{10} destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt.

Die Darstellung der Phosphinoschwefeldiimide $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}^t\text{Bu}_2$ (1) [22], $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2$ (2) und $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}^t\text{Bu}\text{Ph}$ (3) [10] wurde bereits beschrieben, und für die Norbornadienkomplexe $\text{M}(\text{CO})_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ (M = Cr, Mo [23], W [24]) liegen ebenfalls Literaturvorschriften vor

Darstellung der Zweikernkomplexe des Typs B

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 2 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ (M = Cr, Mo, W) in 150 ml THF wird bei 0°C etwa 90 min. lang unter Druckausgleich mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner photolytisiert. Danach wird zur Entfernung von gelöstem CO kurz evakuiert, bevor 1 mmol eines Phosphinoschwefeldiimids (1, 2 oder 3) zugegeben wird. Die Reaktionslösung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt und dann im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird über eine mit Kieselgel 60 (Merck) gefüllte Säule (50×1.5 cm) chromatographiert. Die orange gefärbte erste Fraktion (Hexan/Dichlormethan 8 : 1) enthält die zweikernigen Komplexe 4a–c oder 5a–c, die zweite Fraktion (Hexan/Dichlormethan 1 : 1) geringe Mengen der Chelatkomplexe 6a–c bzw. 7a–c. Die Zweikernkomplexe lassen sich aus Hexan/ CH_2Cl_2 kristallisieren.

$[(\text{CO})_5\text{Cr}]^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (4a), orange Kristalle, Schmp. 144 – 146°C , Ausbeute 260 mg (34%).

$[(\text{CO})_5\text{Mo}]^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (4b), orange Kristalle, Schmp. 138 – 140°C , Ausbeute 220 mg (26%). Gef.: C, 41.65; H, 3.52; N, 3.41; P, 7.18. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{S}$ (862.45) ber.: C, 41.78; H, 3.27; N, 3.24; P, 7.18%.

$[(\text{CO})_5\text{W}]^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ (**4c**), orange Kristalle aus Ether, Schmp. 170–172° C, Ausbeute 42 mg (4.0%).

Bei der Synthese von **5a–c** wurde das unbeständige Schwefeldiimid **3** jeweils frisch (aus $[\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})]\text{K}$ und $^t\text{Bu}(\text{Ph})\text{P}(\text{Cl})$) in THF hergestellt [10] und als Lösung in 50 ml THF eingesetzt.

$[(\text{CO})_5\text{Cr}]^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(^t\text{Bu})\text{Ph}[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**5a**), orange Kristalle, Schmp. 101–103° C, Ausbeute 10 mg (1.3%).

$[(\text{CO})_5\text{Mo}]^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(^t\text{Bu})\text{Ph}[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (**5b**), orange Kristalle, Schmp. 92–94° C, Ausbeute 34 mg (4.0%).

$[(\text{CO})_5\text{W}]^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(^t\text{Bu})\text{Ph}[\text{W}(\text{CO})_5]$ (**5c**), orange Kristalle, Schmp. 110–112° C, Ausbeute 50 mg (4.9%).

Darstellung der Chelatkomplexe des Typs C

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 2 mmol $\text{M}(\text{CO})_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in 150 ml Hexan wird bei Raumtemperatur mit 2 mmol eines festen Phosphinoschwefeldiimids (**1** oder **2**) versetzt. Nach 20 h Rühren wird das Solvens im Hochvakuum abgezogen. Säulenchromatographie (20 × 1 cm) über Kieselgel 60 (Merck) und Kristallisation aus Diethylether ergibt ein luftbeständiges, mikrokristallines Pulver,

$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (**6a**), violettes Pulver, Schmp. 177–179° C, Ausbeute 90 mg (8%). Gef.: C, 52.05; H, 5.20; N, 5.25; P, 11.2. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{CrN}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (554.506) ber.: C, 51.98; H, 5.09; N, 5.05; P, 11.17%.

$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (**6b**), tiefrotes Pulver, Schmp. 157–159° C, Ausbeute 260 mg (21.7%).

$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{PPh}_2[\text{W}(\text{CO})_4]$ (**6c**), tiefrotes Pulver, Schmp. 178–181° C, Ausbeute 33 mg (2.4%).

Da das freie Schwefeldiimid $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(^t\text{Bu})\text{Ph}$ (**3**) nicht beständig ist, wurde es direkt als Hexanlösung mit den Norbornadienkomplexen umgesetzt. Dazu wurde von einer frisch hergestellten THF-Lösung von 2 mmol **3** das Solvens THF im Hochvakuum abgezogen, und der tiefrote Rückstand mit 200 ml Hexan extrahiert. Nach Filtration wurde die klare Hexanlösung mit 1.6 mmol $\text{M}(\text{CO})_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ versetzt, 20 h gerührt und dann wie üblich aufgearbeitet.

$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(^t\text{Bu})\text{Ph}[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (**7a**), rotbraunes Pulver, Schmp. 162–164° C, Ausbeute 64 mg (7.5%).

$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(^t\text{Bu})\text{Ph}[\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (**7b**), rotviolett Pulver, Schmp. 168–170° C, Ausbeute 96 mg (10.4%).

$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{P}(^t\text{Bu})\text{Ph}[\text{W}(\text{CO})_4]$ (**7c**), tiefrotes Pulver, Schmp. 182–184° C, Ausbeute 107 mg (10.0%).

Spektroskopische Messungen

IR-Spektren: Perkin–Elmer 983 G. EI-Massenspektren: Finnigan MAT 8500 (Elektronenstoß-Ionenquelle, 70 eV). NMR-Spektren: ^1H und ^{31}P , JEOL FX 90Q, ^1H , ^{13}C und ^{31}P , Bruker AC 300 (vgl. auch Tab. 1, 2 und Fig. 1, 2). Chemische Verschiebungen beziehen sich auf Me_4Si (intern) [$\delta^1\text{H}(\text{CHCl}_3) = 7.24$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3) = 77.0$] und 85% H_3PO_4 (extern) [$\delta^{31}\text{P}$; $\Xi(^{31}\text{P}) = 40480747$ Hz].

Dank

Die beschriebenen Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Literatur

- 1 M. Herberhold, W. Bühlmeyer, A. Gieren, T. Hübner und J. Wu, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 51.
- 2 M. Herberhold, W. Bühlmeyer, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 37.
- 3 M. Herberhold und K. Schamel, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 13.
- 4 W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Herrmann, G. Süß-Fink, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 183.
- 5 W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Süß-Fink, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 171.
- 6 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, *Organometallics*, 5 (1986) 819.
- 7 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 169.
- 8 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, *Organometallics*, 6 (1987) 1904.
- 9 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, *Phosphorus Sulfur*, 30 (1987) 189.
- 10 M. Herberhold, S.M. Frank und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 985.
- 11 G.E. Martin und A.S. Zektzer, *Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity*, in A.P. Marchand (Hrsg.), *Methods in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, New York, 1988.
- 12 (a) C.J. Jameson, in J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Weinheim, 1987, S. 205; (b) W.G. Bentrude und W.N. Setzer, in J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.) *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Weinheim, 1987, S. 365; (c) A. Zschunke, *Z. Chem.*, 29 (1989) 434.
- 13 G.M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2694.
- 14 G.T. Andrews, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *Polyhedron*, 2 (1983) 783.
- 15 I.J. Colquhoun, S.O. Grim, W. McFarlane, J.D. Mitchell und P.H. Smith, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2516.
- 16 G.A. Morris und R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 760; G.A. Morris, *ibid.*, 102 (1980) 428; D.P. Burum und R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, 39 (1980) 163; G.A. Morris, *ibid.*, 41 (1980) 185.
- 17 Ě. Kupče und E. Lukevics, *J. Magn. Reson.*, 76 (1988) 63.
- 18 Ě. Kupče und B. Wrackmeyer, *Magn. Reson. Chem.*, im Druck.
- 19 V.V. Negrebetskii, A.I. Bokanov, N.A. Rozanel'skaya und B.I. Stepanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 49 (1979) 1495; *J. Gen. Chem. USSR*, 49 (1979) 1304.
- 20 V.V. Negrebetskii, A.I. Bokanov, L.Y. Bogel'fer, N.A. Rozanel'skaya und B.I. Stepanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 48 (1978) 1308; *J. Gen. Chem. USSR*, 48 (1978) 1196.
- 21 A.L. Crumbliss und R.J. Topping, *Stereochemistry of Metal Complexes: Polydentate Phosphorus Ligands*, in J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Weinheim, 1987, S. 531.
- 22 M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1999.
- 23 H. Werner und R. Prinz, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 265.
- 24 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.