

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### CHIRALETHIOPHOSPHORYLTHIOPHOSPHINE $[(R_2'N)ArP(S)-S-]_nPR(NR_2')_{2-n}$ (n=1, 2) ALS LIGANDEN IN CARBONYLMETALL(O)KOMPLEXEN

K. Diemert<sup>a</sup>; G. Hein<sup>a</sup>; A. Janssen Und<sup>a</sup>; W. Kuchen<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf

**To cite this Article** Diemert, K. , Hein, G. , Und, A. Janssen and Kuchen, W.(1990)  
'CHIRALETHIOPHOSPHORYLTHIOPHOSPHINE  $[(R_2'N)ArP(S)-S-]_nPR(NR_2')_{2-n}$  (n=1, 2) ALS LIGANDEN IN CARBONYLMETALL(O)KOMPLEXEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 54: 1, 157 — 169

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509008042133

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008042133>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# CHIRALE THIOPHOSPHORYLTHIOPHOSPHINE $[(R'_2N)ArP(S)-S-]_nPR(NR'_2)_{2-n}$ ( $n = 1, 2$ ) ALS LIGANDEN IN CARBONYLMETALL(O)KOMPLEXEN

K. DIEMERT, G. HEIN, A. JANSSEN und W. KUCHEN†

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf*

(Received March 7, 1990)

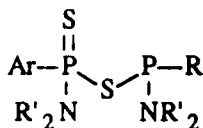
Chiral phosphines L and L' of general formula  $[(R'_2N)ArP(S)-S-]_nPR(NR'_2)_{2-n}$  ( $Ar = \text{Aryl}$ ;  $L: n = 1$ ;  $L': n = 2$ )<sup>1-5</sup> can behave as mono- or bidental ligands in metal(O)carbonyl complexes. With L compounds  $(CO)_4ML(Ar: 4\text{-Methoxyphenyl} = An; R = \text{Cyclohexyl}, (-)\text{Menthyl}; R' = Me, Et; M = Cr, W)$  or chelate complexes  $(CO)_4CrL(Ar: An; R = Ph, (-)\text{Menthyl}, t\text{-Bu}; R' = Me, Et)$  have been obtained, L being coordinated via  $\lambda^3\text{-P}$  or  $\lambda^3\text{-P}$  and S of the P(S)-group. In contrast to L the ligands L' ( $Ar = An, 2\text{-Naphthyl}, 2\text{-Thienyl}; R = Ph, \text{Cyclohexyl}; R' = Me, Et$ ) gives only chelates  $(CO)_4CrL'$  in which one of the two P(S)-groups of the ligand remains uncoordinated. Structures and stereoisomerism of these complexes are deduced from their IR- as well as their  $^{31}P\{^1H\}$ - and  $^{13}C\text{-NMR}$ -spectra.

Die chiralen Phosphine L und L'  $[(R'_2N)ArP(S)-S-]_nPR(NR'_2)_{2-n}$  ( $Ar = \text{Aryl}$ ;  $L: n = 1$ ;  $L': n = 2$ )<sup>1-5</sup> fungieren je nach den Reaktionsbedingungen in Metall(O)carbonylkomplexen als mono- oder bidentale Liganden. So erhält man mit L die Verbindungen  $(CO)_4ML(Ar: 4\text{-Methoxyphenyl} = An; R = \text{Cyclohexyl}, (-)\text{Menthyl}; R' = Me, Et; M = Cr, W)$  oder Chelatkomplexe  $(CO)_4CrL(Ar: An; R = Ph, (-)\text{Menthyl}, t\text{-Bu}; R' = Me, Et)$  durch Koordination von L über  $\lambda^3\text{-P}$  oder  $\lambda^3\text{-P}$  und S der P(S)-Gruppe. Mit L' ( $Ar = An, 2\text{-Naphthyl}, 2\text{-Thienyl}; R = Ph, \text{Cyclohexyl}; R' = Me, Et$ ) bilden sich dagegen nur Chelatkomplexe  $(CO)_4CrL'$ , in denen eine der beiden P(S)-Gruppen des Liganden nicht koordiniert wird. Struktur und Stereoisomerie der Komplexe werden aus IR- sowie  $^{31}P\{^1H\}$ - und  $^{13}C\text{-NMR}$ -Spektren abgeleitet.

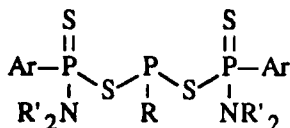
**Key words:** Chiral thiophosphorylthiophosphine ligands, metal(O)carbonyl complexes,  $^{31}P\{^1H\}$ -spectra,  $^{13}C\text{-NMR}$ -spectra, stereoisomeric complexes

## EINLEITUNG

In einer vorhergehenden Mitteilung berichteten wir über die Darstellung neuartiger Organophosphorverbindungen 1 und 2, in denen drei- und fünfwertige Phosphor- atome über Schwefelbrücken miteinander verbunden sind<sup>1</sup>.



1



2

† Author to whom correspondence should be addressed.

<u>1</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R	Ph	c-Hex	(-)-Men	(-)-Men	t-Bu	t-Bu
R'	Me	Et	Me	Et	Me	Et
Ar	An	An	An	An	An	An

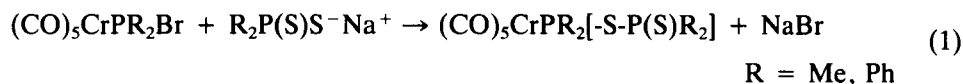
<u>2</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R	Ph	Ph	c-Hex
R'	Et	Et	Me
Ar	Naph	Thi	An

An = 4-Methoxyphenyl    c-Hex = Cyclohexyl    (-)-Men = (-)-Menthyl  
 Naph = 2-Naphthyl    Thi = 2-Thienyl    Ph = Phenyl

Es erschien uns reizvoll, die koordinativen Fähigkeiten dieser Verbindungen zu untersuchen, da diese mit dem  $\lambda^3$ -Phosphor und den diversen Schwefelatomen über verschiedene, unterschiedlich "weiche" Donorfunktionen verfügen. Gegenüber Metall(O)zentren, also "weichen" Lewis-Säuren, sollten sie demnach sowohl als ein- oder auch als mehrzählige Liganden fungieren können.

In einem ähnlichen Fall erhielten S. O. GRIM *et al.* bei Umsetzungen methylenverbrückter Bis-Phosphorliganden  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{-CH}_2\text{-PRR}'$  mit  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) 5-gliedrige Chelatkomplexe, in denen die Koordination des Liganden über Phosphor und Schwefel erfolgt.<sup>6,7</sup>

Komplexe mit Liganden, die eine  $>\text{P}(\text{S})\text{-S-P}<$ -Gruppierung enthalten, wurden von A. Hinke<sup>8</sup> nach Gleichung 1 erhalten:



Im folgenden wird nun über Untersuchungen zur Koordinationschemie der schwefelreichen Mono- und Bis(thiophosphorylthio)phosphine  $[\text{Ar}(\text{R}'_2\text{N})\text{P}(\text{S})\text{-S-}]_n\text{PR}(\text{NR}'_2)_{2-n}$  ( $n = 1, 2$ ) 1, 2 berichtet. (Zur Nomenklatur: Wegen ihrer Ligandenfunktion halten wir es für zweckmäßig, 1 und 2 als Derivate des Phosphins und nicht—wie ebenfalls möglich—als gemischte Anhydride entsprechender Phosphorsäuren zu bezeichnen!)

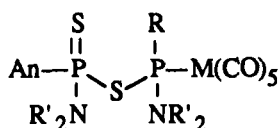
## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die chemischen Eigenschaften der Phosphine 1 und 2 werden, wie wir zeigen konnten,<sup>1,3</sup> durch das Vorliegen der unterschiedlich reaktiven PN- und PS-Bindungen geprägt. Die nukleophilen Fähigkeiten des  $\lambda^3$ -Phosphors sind—wie Umsetzungen mit elementarem Schwefel zeigten—im Fall der Mono(thiophosphorylthio)phosphine 1 deutlich stärker als in 2; nur bei 1 gelingt nämlich die Addition von Schwefel zu Produkten des Typs  $\text{Ar}(\text{R}'_2\text{N})\text{P}(\text{S})\text{-S-P}(\text{S})\text{R}(\text{NR}'_2)$ .

Eine derartige Abstufung der Nukleophilie des  $\lambda^3$ -Phosphors wird auch durch die nun folgenden Ausführungen zur Koordinationschemie von 1 und 2 bestätigt.

1) Umsetzungen von 1 und 2 mit  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{THF}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )

Wegen ihrer thermischen Instabilität wurden die Thiophosphorylthiophosphine 1 und 2 mit  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{THF}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )<sup>9,10</sup> im stöchiometrischen Verhältnis 1: 1 umgesetzt. Unter Farbaufhellung erhielt man so gemäß Gleichung 2 mit den Mono(thiophosphorylthio)phosphinen 1b und 1c ein Reaktionsgemisch, aus dem die Verbindungen 3 als gelbe Feststoffe isoliert werden konnten:



<u>3</u>				
<u>3</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R	c-Hex	(-)-Men	c-Hex	(-)-Men
R'	Et	Me	Et	Me
M	Cr	Cr	W	W

Die Pentacarbonylkomplexe 3 zersetzen sich in Lösung oder bei Luftzutritt rasch unter Grünfärbung und sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Für die angegebene Struktur von 3 sprechen folgende Befunde:

- In den FD-Massenspektren findet man die Molekülionen  $[\text{M}]^{+ \cdot}$  mit hoher Intensität.
- In den IR-Spektren wird im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen das charakteristische Bandenmuster für Pentacarbonylkomplexe beobachtet (Tabelle 1).
- In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden in allen Fällen  $[\text{AX}]$ -Spinsysteme gefunden, die den Erhalt der  $>\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{P}<$ -Struktur in den Liganden bestätigen (Tabelle 1).
- Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 3 zeigen im Bereich der Carbonylgruppen zwei Resonanzen im Intensitätsverhältnis 1:4. Diese entsprechen einer axial- sowie vier equatorialständigen CO-Gruppen, die durch die "through-metal"-Kopplung mit dem Phosphor dublettet werden (Tabelle 2).

Daß die monodentale Koordination der Liganden 1b, c an das Metall(O)zentrum in 3 über das freie Elektronenpaar des  $\lambda^3$ -P-Atoms und nicht über den Schwefel der Thiophosphorylgruppe erfolgt, geht aus folgenden Beobachtungen hervor:



Tab. <2>: Chemische Verschiebungen  $\delta_C$  der Carbonylgruppen und  $^2J_{PMC}$ -Kopplungen in den Pentacarbonylkomplexen  $(CO)_5ML$  3; BRUKER AM 200, 30% in  $C_6D_6$ .

<u>3</u>	R	R'	M	$\delta_C(COax)$ [ppm]	$^2J_{PMC}$ [Hz]	$\delta_C(COeq)$ [ppm]	$^2J_{PMC}$ [Hz]
<u>a</u>	c-Hex	Et	Cr	221.71	4.0	217.06	13.4
<u>b</u>	(-)Men	Me	Cr	221.43	3.7	217.11	13.2
<u>c</u>	c-Hex	Et	W	199.06	29.0	197.6	7.5
<u>d</u>	(-)Men	Me	W	198.83	29.4	197.65	7.2

Die Lage der  $A_1^{(2)}$ -Carbonylvalenzschwingung um  $1940\text{ cm}^{-1}$  (Tabelle 1) ist charakteristisch für Liganden, die über ein  $\lambda^3$ -P-Atom am Metall(O)zentrum koordiniert sind. Würde die Koordination dagegen über den Schwefel der Thiophosphorylgruppe erfolgen, so wäre aufgrund des geringeren Akzeptorvermögens von Schwefel eine um ca.  $30\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschobene Bande zu erwarten.<sup>11</sup>

In den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von 3 tritt eine für koordinierte Phosphine typische Tieffeldverschiebung der Resonanzen des  $\lambda^3$ -P auf (Koordinationsverschiebung  $\Delta\delta_P = \delta_P(\text{Komplex}) - \delta_P(\text{Ligand})$  hier ca. 70 ppm), während die Signale des  $\lambda^5$ -P nahezu lagekonstant bleiben. Gleichzeitig wird gegenüber den freien Liganden ( $^2J_{PP}$ : 50–95 Hz<sup>1,3–5</sup>) eine betragsmäßig erheblich kleinere  $^2J_{PP}$ -Kopplung beobachtet, die nur noch Werte von 6.2 bis < 1 Hz erreicht<sup>3,5</sup> (Tabelle 1).

In den  $^1H$ -NMR-Spektren beobachtet man eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen für die an  $\lambda^3$ -P gebundenen Substituenten in Bezug auf den freien Liganden 1, vermutlich als Folge der Entschirmung dieser Protonen durch die koordinative Bindung des Phosphins über  $\lambda^3$ -P an das Metall(O)zentrum. Die  $^3J_{PNCH}$ -Kopplung der  $\lambda^3$ -PNMe<sub>2</sub>-Gruppe steigt von ca. 10 Hz im freien Liganden auf 14–15 Hz in den Komplexen (Daten: im Exp. Teil).

Möglicherweise erfolgt die Bildung der Pentacarbonylkomplexe  $(CO)_5ML$  3a–d stereoselektiv. Hierfür spricht folgende Beobachtung:

Die freien Liganden 1 wurden als das bei ihrer Synthese anfallende Gemisch aller theoretisch zu erwartenden Diastereomeren<sup>1,3–5</sup> in die Komplexbildungsreaktion eingesetzt.

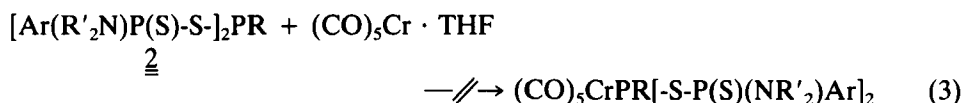
In den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der cyclohexylsubstituierten Komplexe 3a und 3c findet man jedoch nur in den Rohprodukten die erwarteten Parametersätze für zwei Diastereomere [(RR/SS), (RS/SR)], allerdings mit deutlicher Bevorzugung eines der beiden Isomeren. Das andere wird bei den nachfolgenden Reinigungsschritten (digerieren in Pentan oder einem Pentan/Diethylether-Gemisch) offensichtlich entfernt, so daß die Verbindungen 3a und 3c anschließend spektroskopisch isomerenrein vorliegen.

Für die (–)menthylsubstituierten Komplexe 3b und 3d beobachtet man bereits in den Rohprodukten nur zwei von vier theoretisch möglichen Diastereomeren, und zwar im Verhältnis 30:70. Der in die Komplexbildungsreaktion eingesetzte Ligand 1c enthält hingegen die vier diastereomeren Formen [(RR#), (RS#), (SR#), (SS#)] (# = Abkürzung für die absolute Konfiguration von (–)Menthyl) in annä-

hernd gleicher Konzentration. Eine Trennung von 3b und 3d in ihre Isomeren gelang uns jedoch bisher noch nicht.

Setzt man die t-butylsubstituierten Mono(thiophosphorylthio)phosphine  $\text{Ar}(\text{R}'_2\text{N})\text{P}(\text{S})\text{-S-P}(\text{t-Bu})(\text{NR}'_2)(\text{R}' = \text{Me, Et})$  1e und 1f mit  $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{THF}$  um, so beobachtet man in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen neben den Signalen von nicht umgesetztem Ligand praktisch nur solche, die auf die Bildung von Chelatkomplexen  $(\text{CO})_4\text{CrL}$  hinweisen.

Umsetzungen von  $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{THF}$  mit der stöchiometrischen Menge eines Bis(thiophosphorylthio)phosphins 2 ergaben dagegen keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung von Pentacarbonylkomplexen nach Gleichung 3:

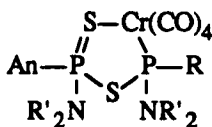
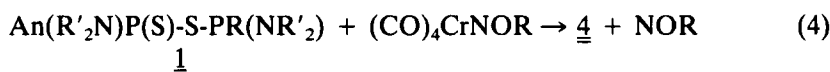


So wurde keine Farbänderung (Aufhellung) der Reaktionslösung beobachtet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels das eingesetzte Chromhexacarbonyl nahezu vollständig zurückgewonnen. Auch die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten keinerlei Hinweise auf eine erfolgte Komplexbildung.

## 2) Umsetzung von 1 und 2 mit $(\text{CO})_4\text{CrNOR}$ ( $\text{NOR} = \text{Norbornadien}$ )

Die bidentale Koordination eines Liganden an ein Metall(O)carbonylzentrum sollte am leichtesten mit einem entsprechend aktivierten Komplex erzielt werden. Daher setzten wir stöchiometrische Mengen eines Mono-1 bzw. eines Bis(thiophosphorylthio)phosphins 2 mit dem cis-aktivierten Tetracarbonyl-norbornadien-chrom(O) in Benzol bei Raumtemperatur um. Hierbei zeigte sich folgendes:

Mit Mono(thiophosphorylthio)phosphinen 1 erhält man in einer nahezu quantitativ verlaufenden Reaktion die Chelatkomplexe 4 als hell- bis rotbraune Öle gemäß Gleichung 4:



<u>4</u>			
<u>4</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R	Ph	(-)-Men	t-Bu
R'	Me	Et	Me

In Übereinstimmung mit der angegebenen Chelatstruktur von 4 treten in ihren FD-Massenspektren die Molekülionen  $[\text{M}]^+$  mit hoher Intensität auf, und die IR-Spektren zeigen im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen das für cis-disubsti-

Tab. <3>: Einige Eigenschaften, Ausbeuten und spektroskopische Daten der Chelatkomplexe  $(\text{CO})_4\text{CrPR}(\text{NR}'_2)[-\text{S-P}(\text{S})\text{An}]$ 

<u>4</u>	R	R'		$\delta_{\text{P-M}}$ [ppm]	$\delta_{\text{P(S)}}$ [ppm]	$^2\text{J}_{\text{PP}}$ [Hz]	m/z [M] <sup>+-</sup>	I <sub>rel.</sub> [%]	$\nu_{\text{CO}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
<u>a</u>	Ph	Me	gelbbraunes Öl	199.75	108.45	74			
				198.82	109.85	81	562	100	2020 / 19
<u>b</u>	(-)Men	Et	gelbbraunes Öl	231.5	109.0	52			
				216.3	104.0	59			
				203.6	100.0	59			
				202.4	103.2	63	680	100	2010 / 18
<u>c</u>	t-Bu	Me	rotbraunes Öl	216.2	107.1	54			
				208.1	109.2	62	542	100	2016 / 19



Tab. <4>: Chemische Verschiebungen  $\delta_C$  und Kopplungen  $^2J_{PC}$  der Carbonylgruppen in  $(CO)_4CrP(t-Bu)(NMe_2)[S-P(S)An(NMe_2)]$  4c; BRUKER AM 200, 30 % in  $C_6D_6$

		$CO_{eq,cis}$	$CO_{eq,trans}$	$CO_{ax}$
	$\delta_C$ [ppm]	229.0	227.3	218.5
	$^2J_{PC}$ [Hz]	12.5	6.5	14.6
	Int. [%]	25.0	25.0	50.0

tuierte, oktaedrische Metallcarbonylkomplexe typische Bandenmuster<sup>6,12,13</sup>. Die Bandenlage der Carbonylvalenzschwingungen entspricht derjenigen, die bei analogen Komplexen mit methylenverbrückten Chelatliganden  $Ph_2P(S)-CH_2-PRR'$  gefunden wurde<sup>6,7</sup> (Tabelle 3).

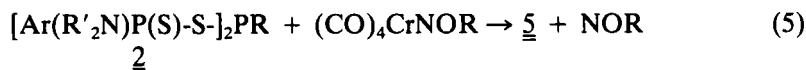
Darüber hinaus beobachtet man im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von 4c drei Dubletts im Intensitätsverhältnis 1:1:2, und zwar jeweils eins für die beiden nicht-äquivalenten  $CO_{eq}$ - und ein weiteres für die beiden äquivalenten  $(CO)_{ax}$ -Gruppen (Tabelle 4).

Die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von 4 (Tabelle 3) weisen—wie die freien Liganden 1—stets [AX]-Spinsysteme auf, wobei man sowohl für den  $\lambda^3$ -als auch für den  $\lambda^5$ -Phosphor eine Koordinationsverschiebung  $\Delta\delta_P$  zu tieferem Feld findet. Diese ist als Folge des Chelateffektes<sup>14,15</sup> besonders ausgeprägt beim  $\lambda^3$ -P (ca. 100 ppm) und beträgt für das  $\lambda^5$ -P ca. 25 ppm.

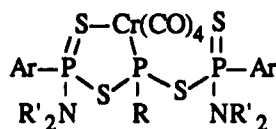
Die Größe der  $^2J_{PP}$ -Kopplung in den Chelatkomplexen 4 ist mit Beiträgen von 52–81 Hz gegenüber den freien Liganden 1 nahezu unverändert (vgl. loc. cit.<sup>6,7</sup>). Der deutliche Unterschied in der Größe dieser Kopplung zu derjenigen in den Pentacarbonylkomplexen 3 ist dadurch bedingt, daß in den Chelatkomplexen neben der  $^2J_{PP}$ -backbone-Kopplung auch noch eine  $^3J_{PP}$ -through-metal-Kopplung wirksam ist.

Interessanterweise verläuft die Bildung der Chelatkomplexe 4 nicht stereoselektiv. Man erhält stets Gemische aller durch die Chiralität der Liganden 1 bedingten Isomeren. Die Ausbildung eines stabilen Chelatringes verhindert hier anscheinend die Isomerisierungen, welche bei der monodentaten Bindung von 1 in 3 auftreten.

Auch im Falle der Bis(thiophosphorylthio)phosphine 2 beobachtet man bei der Umsetzung mit  $(CO)_4CrNOR$  in Benzol eine Farbvertiefung der Reaktionslösung, aus der man zunächst braune, hochviskose Öle isolieren kann, die sich nach mehrmaligem Waschen mit Pentan in orangebraune Feststoffe der Zusammensetzung 5 umwandeln, Gleichung 5:



Im Gegensatz zur Darstellung von 4 gelang es jedoch nicht, die Chelatkomplexe völlig rein zu erhalten. Sie konnten durch Säulenchromatographie an silanisiertem Kieselgel zwar weitgehend gereinigt werden, die komplette Abtrennung geringer Mengen (ca. 10%) phosphorhaltiger Nebenprodukte war jedoch auf diese Weise nicht möglich.

5

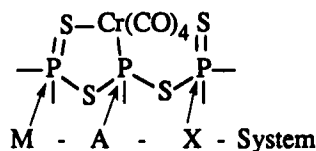
<u>5</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R	Ph	Ph	c-Hex
R'	Et	Et	Me
Ar	Naph	Thi	An

Die Struktur der Chelatkomplexe 5 konnte aber eindeutig aus IR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Befunden bewiesen werden.

So tritt in den IR-Spektren—wie bei 4—im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen das typische Bandenmuster für cis-disubstituierte, oktaedrische Metallcarbonylkomplexe auf, die eine lokale  $C_s$ -Symmetrie aufweisen (Tabelle 5).

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen vier voneinander unabhängige [AMX]-Spinsysteme auf (Tabelle 5). Dies belegt zum einen den Erhalt der  $[>\text{P}(\text{S})-\text{S}]_2\text{P}$ -Gruppierung der Liganden in 5, zum anderen das Vorliegen von drei nicht-equivalenten Phosphoratomen im Molekül sowie den auch schon bei den Chelatkomplexen 4 beobachteten nichtstereoselektiven Verlauf der Komplexbildung. Dies sei exemplarisch am Beispiel von 5c dargelegt:

- Die beobachteten  $\delta_{\text{P}}$ - und  $^2J_{\text{PP}}$ -Werte zeigen die bidentale Koordination von 5 an das Chrom(O)zentrum über den  $\lambda^3\text{-P}$  sowie über S einer der beiden Thiophosphorylgruppen an.

5c

Tab. <5>: Einige Eigenschaften, mittlere chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{P}}$  und IR-spektroskopische Daten der Chelatkomplexe  $(\text{CO})_4\text{CrPR}[-\text{S}-\text{P}(\text{S})\text{An}(\text{NR}'_2)][-\text{S}-\text{P}(\text{S})\text{An}(\text{NR}'_2)]$  5;

<u>5</u>	R	R'	Ar		$\delta_{\text{P-M}}$ [ppm]	$\delta_{\text{P=S-M}}$ [ppm]	$\delta_{\text{P(S)}}$ [ppm]	$\nu_{\text{CO}}$ [cm $^{-1}$ ]
<u>a</u>	Ph	Et	Naph	orangebraun	149	110.5	80	2020 / 1920 / 1865
<u>b</u>	Ph	Et	Thi	orangebraun	153	92.5	64	2020 / 1920 / 1865
<u>c</u>	c-Hex	Me	An	gelbbraun	181	111	82.5	2018 / 1919 / 1871

Die drei chiralen Phosphoratome in 5c bedingen das Auftreten von vier Diastereomeren [(RRR/SSS), (RSR/SRS), (RRS/SSR), (RSS/SRR)], die jeweils zu einem [AMX]-Spinsystem im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum führen.

Gegenüber dem freien Liganden 2 beobachtet man für den  $\lambda^3\text{-P}$  (A-Teil)—wie bei 4—eine Koordinationsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{P(A)}}$  von ca. 105 ppm zu tiefem Feld, für den im Chelatring eingebundenen Phosphor der Thiophosphorylgruppe (M-Teil) eine charakteristisch geringere Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{P(M)}}$  von ca. 26 ppm, während die Resonanzen  $\delta_{\text{P(X)}}$  für den nicht koordinierten  $\lambda^5\text{-Phosphor}$  ( $\text{P}_\text{X}$ ) nahezu konstant bleiben (Tabelle 6).

Auch die Größe der auftretenden  $^2\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungen bestätigt die postulierte Struktur. So findet man im A- und X-Teil eine Kopplung von  $^2\text{J}_{\text{AX}}$  mit Beträgen  $< 6.3$  Hz, also in der Größenordnung, wie man sie im Falle der Pentacarbonylkomplexe 3 findet, in denen ähnliche Bindungsverhältnisse wie bei den hier betrachteten Phosphoratomen vorliegen. Im A- und M-Teil beobachtet man eine  $^2\text{J}_{\text{AM}}$ -Kopplung von ca. 82 Hz; dies entspricht den bei 4 gefundenen Werten (Tabelle 6).

### 3) Zusammenfassende Betrachtung

Zusammenfassend kann man feststellen, daß sich die chiralen Thiophosphorylthiophosphine 1 bzw. 2 unter den hier beschriebenen Bedingungen bevorzugt bzw. ausschließlich bidental an Carbonylmetall(O)zentren unter Bildung 5-gliedriger Chelatkomplexe anlagern. In letzteren, wie auch in den nicht-koordinierten Liganden, liegen die Phosphine stets in allen theoretisch denkbaren stereoisomeren Formen vor.

Eine monodentale Koordination wurde nur bei 1, nicht jedoch im Falle von 2 beobachtet. Offenbar wird sie durch stark raumerfüllende Substituenten am  $\lambda^3\text{-P}$  behindert. Dies würde nicht nur die ausschließliche Chelatbildung der Liganden 2 erklären, sondern auch den Befund, daß 1 dann nicht monodental fungiert, wenn  $\text{R} = t\text{-Bu}$  ist. Mit  $\text{R} = \text{Cyclohexyl}$  bzw.  $(-)\text{Menthyl}$ , erhält man zwar in guter Ausbeute Pentacarbonylkomplexe  $(\text{CO})_5\text{ML}$ , das Diastereomeregemisch lagert sich jedoch bei der Komplexbildungsreaktion teilweise um, so daß nur die aus sterischen Gründen bevorzugten Isomeren entstehen.

Tab. <6>: 81 MHz  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Chelatkomplexes 5c  
 $(\text{CO})_4\text{CrP}(\text{c-Hex})[\text{S-P}(\text{S})\text{An}(\text{NMe}_2)][\text{S-P}(\text{S})\text{An}(\text{NMe}_2)]$ ;  
 BRUKER AM 200, 30 % in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Isomer	$\delta_{\text{P(A)}}$ [ppm]	$^2\text{J}_{\text{AM}}$ [Hz]	$^2\text{J}_{\text{AX}}$ [Hz]	$\delta_{\text{P(M)}}$ [ppm]	$^2\text{J}_{\text{AM}}$ [Hz]	$\delta_{\text{P(X)}}$ [ppm]	$^2\text{J}_{\text{AX}}$ [Hz]
1	185.4	79.2	5.8	111.7	77.2	82.91	6.3
2	184.1	82.1	n. a.	110.9	79.0	82.61	6.0
3	177.6	82.1	n. a.	110.5	82.0	82.12	5.4
4	177.3	81.6	n. a.	110.4	84.6	81.84	4.1
$\Delta\delta_{\text{P(A)}}: \text{ca. } 105 \text{ ppm}$				$\Delta\delta_{\text{P(M)}}: \text{ca. } 26 \text{ ppm}$		$\Delta\delta_{\text{P(X)}}: \text{ca. } -3 \text{ ppm}$	

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Allgemeine Arbeitsbedingungen*

Alle Operationen wurden unter Inertgas (nachgereinigtes Argon) unter Verwendung trockener und sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte (geschlossenes Röhrchen) sind nicht korrigiert.

Die Drehwerte wurden auf einem Polarimeter 241 MC der Fa. PERKIN-ELMER bei 20°C und  $\lambda = 589$  nm in thermostatisierten Küvetten mit Quarz-Suprasilfenstern gemessen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: BRUKER HX 90R (SF: 36.435 MHz) bzw. mit einem\* versehene Angaben:

BRUKER AM 200 (SF: 81.015 MHz); ext. Bezug: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta_{\text{P}} = 0$  ppm).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: BRUKER AM 200 (SF: 50.323 MHz); int. Bezug:  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta_{\text{C}} = 128.0$  ppm)

$^1\text{H}$ -NMR: HITACHI/PERKIN-ELMER R-24B (SF: 60 MHz); ext. Bezug: TMS ( $\delta_{\text{H}} = 0$  ppm)

bzw.\* BRUKER AM 200 (SF: 200.132 MHz); int. Bezug:  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta_{\text{H}} = 7.25$  ppm).

Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. Heterokernresonanzspektren wurden als 30%, Protonenresonanzspektren als 7% Lösung in deuterierten Lösungsmitteln vermessen.

IR: PERKIN-ELMER PE 283, Flüssigkeiten (pur), Feststoffe (Nujol, KBr), Carbonylabsorptionen ( $\text{CDCl}_3$ ; Schichtdicke: 0.025 mm); die Signalintensitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s = stark, m = mittelstark, w = schwach, b = breit, v = sehr.

Felddesorption (FD)-Massenspektren: Varian MAT 311A; Hochspannung +3/–5 kV, Anodenstrom 0–35 mA, Quellentemperatur 170–180°C.

*Darstellung der Mono- 1 und Bis(thiophosphorylthio)phosphine 2*

Die Synthese der Mono(thiophosphorylthio)phosphine  $\text{Ar}(\text{R}'_2\text{N})\text{P}(\text{S})\text{-S-PR}(\text{NR}')_2$  1 mit  $\text{R} = \text{Ph}$ , c-Hex, (–)Men, t-Bu;  $\text{R}' = \text{Me}$ , Et;  $\text{Ar} = \text{An}$  sowie die Darstellung der Bis(thiophosphorylthio)phosphine  $[\text{Ar}(\text{R}'_2\text{N})\text{P}(\text{S})\text{-S}]_2\text{PR}(\text{NR}')_2$  2 mit  $\text{R} = \text{Ph}$ , c-Hex;  $\text{R}' = \text{Me}$ , Et;  $\text{Ar} = \text{An}$ , Naph, Thi erfolgte gemäß loc. cit.<sup>1,3–5</sup>

*Darstellung der Carbonylkomplexe  $(\text{CO})_5\text{MPR}(\text{NR}')_2[\text{-S-P(S)An}(\text{NR}')_2]_3$* 

**Allgemeine Arbeitsvorschrift.** Zur Darstellung von 3 werden jeweils 50 mmol des Metallhexacarbonyls  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ , W) in ca. 350 ml THF in einen Umwälz-Photoreaktor der Fa. NORMAG übergeführt und unter Wasserkühlung und dynamischer Inertgasatmosphäre 6 h mit einer Quarzniederdrucklampe der Fa. ORIGINAL HANAU bestrahlt.

Sodann wird die gelb bis orange gefärbte Lösung zu 50 mmol Mono(thiophosphorylthio)phosphin 1b bzw. 1c gegeben und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und das Rohprodukt zur Entfernung nicht umgesetzten Hexacarbonyls während ca. 3 h bei ca.  $10^{-2}$  Torr auf 30–40°C erwärmt. Die Aufarbeitung des hierbei erhaltenen Rückstandes erfolgt sodann nach A oder B:

A: Der Rückstand wird mit 30 ml Pentan/Diethylether (1:1 Gemisch) versetzt, die gelbe Lösung vom Unlöslichen dekantiert und eingedampft. Es bleibt ein Feststoff zurück, der im Vakuum bei 30–40°C getrocknet wird.

B: Der Rückstand wird in wenig Pentan aufgenommen, das sich abscheidende dunkle Öl abgetrennt, und die Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Es verbleibt ein gelber, schaumig aufgeblähter Rückstand.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten, massenspektrometrische Daten sowie Carbonylvalenzschwingungen  $\nu_{\text{CO}}$ , vgl. Tabelle 1.

*Pentacarbonyl- $[\text{cyclohexyldiethylamino}(\text{diethylamino}-4\text{-methoxyphenylthiophosphorylthio})\text{phosphin-}\kappa\text{P}]/\text{chrom}(\text{O})$  3a*

Reinigung nach A; Ausb.: 80% Diastereomerenmischung, aus dem nach mehrfacher Umkristallisation aus Pentan ein Diastereomer rein erhalten wird; Ausb.: 55%; Schmp.: 98°C (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{CrN}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (652.7)	Ber.	C 47.85	H 5.87	N 4.29	P 9.49	S 9.82	Cr 7.97
	Gef.	47.26	6.12	4.39	9.57	9.96	8.16

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3) = 1.07$  ppm (mc);  $^1\text{J}_{\text{H-CCH}} = 7$  Hz;  $\delta_{\text{H}}(\text{C-C}_6\text{H}_{11}) = 1.5$  ppm (mc);  $\delta_{\text{H}}(\text{NCH}_2) = 3.2$  ppm (mc);  $^1\text{J}_{\text{P-NCH}} = 15$  Hz;  $\delta_{\text{H}}(\text{OCH}_3) = 3.9$  ppm (s);  $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_4) = 7.6$  ppm (mc)

*Pentacarbonyl-[dimethylamino(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)](-)menthylphosphin-κP]chrom(O) 3b*

Reinigung nach B; Ausb.: 74% Diastereomerengemisch; der gelbe schaumartige Rückstand verfestigt sich über Nacht bei Temperaturen um 0°C. Durch Umkristallisation aus Pentan wird keine Änderung der Diastereomerenverteilung (Isomer 1:Isomer 2 ca. 30:70) erreicht; Schmp.: ab ca. 55°C (Zers.);  $[\alpha]_{20}^D$ : -21.6° (4.86 g/100 ml Benzol; 0.1 dm).

$C_{26}H_{38}CrN_2O_6P_2S_2$ (652.7)	Ber.	C 47.85	H 5.87	N 4.29	P 9.49	S 9.82	Cr 7.97
	Gef.	47.88	6.25	4.14	9.28	9.67	8.05

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta_H(Men) = 0.75 - 2.8$  ppm (m);  $\delta_H(NCH_3) = 2.4 - 3.0$  ppm (4d);  $\delta(OCH_3) = 3.24$  ppm (2s);  $\delta_H(C_6H_4) = 7.55$  ppm (mc)

*Pentacarbonyl-[cyclohexyldiethylamino(diethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)-phosphin-κP]wolfram(O) 3c*

Reinigung nach A; Ausb.: 95% Diastereomerengemisch. Durch zweifache Umkristallisation aus Pentan/Diethylether wird ein Diastereomer rein erhalten; Ausb.: 70%; Schmp.: 107–108°C (Zers.).

$C_{26}H_{38}N_2O_6P_2S_2W$ (784.5)	Ber.	C 39.81	H 4.88	N 3.57	P 7.90	S 8.17	W 23.43
	Gef.	40.11	5.09	3.50	8.25	8.06	23.24

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta_H(CH_3) = 0.96$  ppm (2t);  $^3J_{HCCH} = 7.1$  Hz;  $\delta_H(C-C_6H_{11}) = 1.5$  ppm (mc);  $\delta_H(NCH_2) = 3.1$  ppm (mc);  $\delta_H(OCH_3) = 3.87$  ppm (s);  $\delta_H(C_6H_4) = 7.5$  ppm (mc)

*Pentacarbonyl-[dimethylamino(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)](-)menthylphosphin-κP]wolfram(O) 3d*

Reinigung nach B; Ausb.: 71% Diastereomerengemisch (Isomer 1: Isomer 2 ca. 30:70); glasartiges Harz;  $[\alpha]_{20}^D$ : -16.75° (4.24 g/100 ml Benzol; 0.1 dm).

$C_{26}H_{38}N_2O_6P_2S_2W$ (784.5)	Ber.	C 39.81	H 4.88	N 3.57	P 7.90	S 8.17	W 23.43
	Gef.	40.49	5.25	3.72	7.97	7.61	23.60

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta_H(Men) = 0.75 - 2.8$  ppm (m);  $\delta_H(NCH_3) = 2.44 - 3.0$  ppm (4d);  $\delta_H(OCH_3) = 3.22$  ppm (2s);  $\delta_H(C_6H_4) = 7.52$  ppm (mc)

*Darstellung der Chelatkomplexe  $(CO)_4CrPR(NR'_2)l-S-P(S)An(NR'_2)l$  4*

**Allgemeine Arbeitsvorschrift.** Zu 10 mmol des Mono(thiophosphorylthio)phosphins 1a, 1d bzw. 1e, gelöst in 30 ml Benzol, werden 10 mmol Tetracarbonyl-norbornadien-chrom(O) gegeben. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der hochviskose, ölige Rückstand mehrere Stunden bei 40–50°C im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit. Ausbeuten: quantitativ.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten, massenspektrometrische Daten sowie Carbonylvalenz schwingungen  $\nu_{CO}$ , vgl. Tabelle 3.

*Tetracarbonyl-[dimethylamino(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphoryl-κS-thio)-phenylphosphin-κP]chrom(O) 4a*

Gelbbraunes Öl

$C_{21}H_{24}CrN_2O_5P_2S_2$ (562.5)	Ber.	C 44.84	H 4.30	N 4.98	P 11.01	S 11.40	Cr 9.24
	Gef.	44.27	4.68	4.63	11.63	11.28	9.46

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta_H(NCH_3)_{P,M} = 2.88$  ppm (t);  $^3J_{PNCH} = 12.4$  Hz;  $\delta_H(NCH_3)_{P(S)} = 2.61$  ppm (2d);  $^3J_{PNCH} = 13.5$  Hz;  $\delta_H(OCH_3) = 3.39$  ppm (s);  $\delta_H(C_6H_4/C_6H_5) = 7.55$  ppm (mc)

*Tetracarbonyl-[diethylamino(diethylamino-4-methoxyphenylthiophosphoryl-κS-thio)](-)menthylphosphin-κP]chrom(O) 4b*

Gelbbraunes Öl

$C_{29}H_{46}CrN_2O_5P_2S_2$ (680.8)	Ber.	C 51.17	H 6.81	N 4.12	P 9.10	S 9.42	Cr 7.64
	Gef.	51.47	6.83	3.96	8.90	9.08	7.61

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta_{\text{H}}(\text{Men}) = 0.8 - 2.8 \text{ ppm (m)}$ ;  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3) = 1.1 \text{ ppm (mc)}$ ;  $\delta_{\text{H}}(\text{NCH}_2) = 3.3 \text{ ppm (mc)}$ ;  $\delta_{\text{H}}(\text{OCH}_3) = 3.25 \text{ ppm (s)}$ ;  $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_4) = 7.36 \text{ ppm (mc)}$

*Tetracarbonyl-*l*t-butyl-dimethylamino(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphoryl- $\kappa\text{S}$ -thio)phosphin- $\kappa\text{P}$ /chrom(O) 4c*

Rotbraunes Öl

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{S}_2$ (542.5)	Ber.	C 42.07	H 5.20	N 5.16	P 11.42	S 11.82	Cr 9.58
	Gef.	41.65	5.14	4.75	11.28	11.63	9.41

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta_{\text{H}}(\text{t-C}_4\text{H}_9) = 1.56 \text{ ppm (2d)}$ ;  $^1\text{J}_{\text{PCCH}} = 16 \text{ Hz}$ ;  $\delta_{\text{H}}(\text{NCH}_3)_{\text{P-M}} = 3.03 \text{ ppm (2d)}$ ;  $^3\text{J}_{\text{PNCH}} = 14.1 \text{ Hz}$ ;  $\delta_{\text{H}}(\text{NCH}_3)_{\text{P(S)}} = 2.55 \text{ ppm (t)}$ ;  $^3\text{J}_{\text{PNCH}} = 14.7 \text{ Hz}$ ;  $\delta_{\text{H}}(\text{OCH}_3) = 3.42 \text{ ppm (s)}$ ;  $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_4) = 7.42 \text{ ppm (mc)}$

## LITERATUR

1. K. Diemert, G. Hein, A. Janssen und W. Kuchen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
2. K. Diemert, A. Janssen und W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur*, **30**, 668 (1987).
3. A. Janssen, Dissertation, Universität Düsseldorf (1988).
4. A. Janssen, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1985).
5. G. Hein, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1989).
6. S. O. Grim und J. D. Mitchell, *Inorg. Chem.*, **16**, 1762 (1977).
7. S. O. Grim und E. D. Walton, *Inorg. Chem.*, **19**, 1982 (1980).
8. A. Hinke, Dissertation, Universität Düsseldorf (1981).
9. W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, **102**, 3608 (1969).
10. W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, **76**, 873 (1964).
11. E. Lindner und W. P. Meier, *J. Organomet. Chem.*, **114**, 67 (1976).
12. P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, 59, Academic Press Inc. London (1975).
13. B. Kottwitz, Dissertation, Universität Düsseldorf (1985).
14. P. E. Garrou, *Inorg. Chem.*, **14**, 1435 (1975).
15. P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **81**, 229 (1981).