

## Die Bildung zwitterionischer Chelatliganden bei Insertionsreaktionen von CS<sub>2</sub> in Pd–P- und Pd–H-Bindungen

Helmut Werner\* und Werner Bertleff

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 6. April 1979

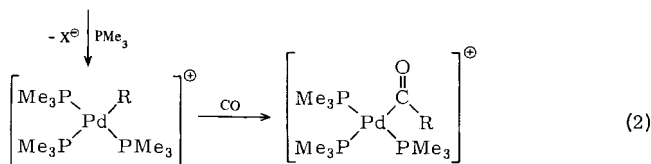
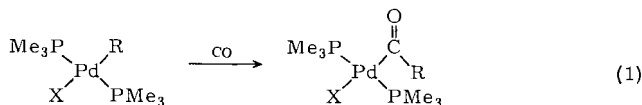
Kohlenstoffdisulfid reagiert mit *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(CH<sub>3</sub>)I] unter Insertion in die Pd–CH<sub>3</sub>-Bindung zu dem Dithioacetat-Komplex *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)I] (**2**). Im Gegensatz dazu findet bei den Reaktionen von CS<sub>2</sub> mit *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(COCH<sub>3</sub>)I] und [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdR]BPh<sub>4</sub> (R = CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) eine Einschlebung des Kohlenstoffdisulfids in eine der Pd–PMe<sub>3</sub>-Bindungen statt, und man erhält erstmalig die Chelat-Komplexe [(PMe<sub>3</sub>)(S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>)Pd(COCH<sub>3</sub>)I] (**13**) und [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>)R]BPh<sub>4</sub> [R = CH<sub>3</sub> (**7**), COCH<sub>3</sub> (**8**), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**11**)] mit dem Zwitterion-Liganden <sup>⊖</sup>S<sub>2</sub>C<sup>⊕</sup>PMe<sub>3</sub>. Bei der Reaktion von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]BPh<sub>4</sub> mit CS<sub>2</sub> kann neben **11** ein „1:2-Addukt“ **10** mit einem σ-gebundenen Kohlenstoffdisulfid-Liganden isoliert werden. – Die Umsetzungen von [(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdH]BPh<sub>4</sub> (R = Me, Et) mit CS<sub>2</sub> führen nach primärer Insertion und anschließender Ligandenverschiebung zu den Komplexen [(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(S<sub>2</sub>CHPR<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> [R = Me (**16**), Et (**17**)], in denen die Zwitterionen <sup>⊖</sup>S<sub>2</sub>CH<sup>⊕</sup>PR<sub>3</sub> ebenfalls zweizählig koordiniert sind.

### Formation of Zwitter-ionic Chelating Ligands During Insertion Reactions of CS<sub>2</sub> into Pd–P and Pd–H Bonds

Carbon disulfide reacts with *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(CH<sub>3</sub>)I] by insertion into the Pd–CH<sub>3</sub> bond to form the dithioacetate complex *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)I] (**2**). In contrast, insertion of carbon disulfide into one of the Pd–PMe<sub>3</sub> bonds occurs in the reactions of CS<sub>2</sub> with *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(COCH<sub>3</sub>)I] and [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdR]BPh<sub>4</sub> (R = CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) to give the complexes [(PMe<sub>3</sub>)(S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>)Pd(COCH<sub>3</sub>)I] (**13**) and [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>)R]BPh<sub>4</sub> [R = CH<sub>3</sub> (**7**), COCH<sub>3</sub> (**8**), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**11**)], the first chelate complexes containing the zwitter-ion moiety <sup>⊖</sup>S<sub>2</sub>C<sup>⊕</sup>PMe<sub>3</sub>. In the reaction of [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]BPh<sub>4</sub> with CS<sub>2</sub> besides **11** a „1:2-adduct“ containing a σ-bonded carbon disulfide ligand can be isolated. – The reactions of [(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdH]BPh<sub>4</sub> (R = Me, Et) with CS<sub>2</sub> lead via primary insertion and subsequent ligand migration to the complexes [(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(S<sub>2</sub>CHPR<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> [R = Me (**16**), Et (**17**)], in which the zwitter-ions <sup>⊖</sup>S<sub>2</sub>CH<sup>⊕</sup>PR<sub>3</sub> are coordinated also as bidentate ligands.

Wir haben kürzlich darüber berichtet<sup>1)</sup>, daß neutrale und auch kationische Organo-(trimethylphosphan)palladium-Komplexe des Typs *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(R)X] und [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdR]<sup>+</sup> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Halogen) mit CO zu den entsprechenden Acyl-Verbindungen *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(COR)X] und [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdCOR]<sup>+</sup> reagieren.

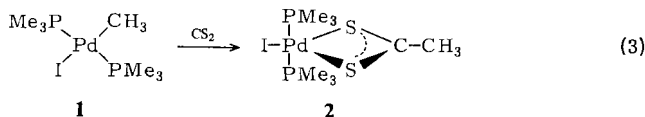
Die Geschwindigkeit der Reaktion nach Gl. (1) ist wesentlich größer als diejenige nach Gl. (2), so daß sich vor allem die Neutralkomplexe *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(R)X] als Ausgangsverbindungen für das Studium weiterer Insertionsreaktionen anbieten.



Der CO-Einschiebung in eine Metall-C-Bindung geht wahrscheinlich immer – zumindest in den bisher genauer untersuchten Fällen<sup>2)</sup> – eine Anlagerung des Kohlenoxids an das Metall, d. h. die Knüpfung einer Metall-CO-Bindung, voraus. Aufgrund dieser Erkenntnis könnte man erwarten, daß Liganden, welche ähnliche Eigenschaften wie CO besitzen und zu einer Insertion fähig sind, analog reagieren. Nach Untersuchungen von Herberhold und Süß-Fink<sup>3)</sup> an den Systemen  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$  und  $(\text{Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$  sind die Donor/Akzeptor-Eigenschaften von  $\text{L} = \text{CO}$  und  $\text{CS}_2$  vergleichbar; außerdem sind einige Beispiele von  $\text{CS}_2$ -Insertionsreaktionen bekannt<sup>2,4)</sup>. Wir waren daher interessiert zu erfahren, ob  $\text{CS}_2$  auch mit *trans*- $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{R})\text{X}]$  und  $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdR}]^+$  reagiert und auf diesem Wege (Dithiocarboxylato)palladium-Komplexe zugänglich sind.

## Ergebnisse

Der ausgehend von  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$  leicht erhältliche *trans*-Komplex **1**<sup>1)</sup> reagiert mit  $\text{CS}_2$  erwartungsgemäß nach Gl. (3) zu **2**.



Aus den IR- und NMR-Daten schließen wir, daß der durch Insertion gebildete  $\text{S}_2\text{CCH}_3$ -Ligand als Dithioacetat über *beide* Schwefelatome gebunden vorliegt. Mit dieser Annahme steht in Einklang, daß sich **2** sowohl gegenüber  $\text{NaH}$  als auch gegenüber  $\text{CH}_3\text{I}$  inert verhält (siehe hierzu Lit.<sup>5)</sup>).

Eine völlig andersartige Einschiebung tritt bei der Reaktion von  $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdCH}_3]\text{BPh}_4$  (**5**) mit  $\text{CS}_2$  ein. Es bildet sich zwar auch hier formal ein „1:1-Addukt“, doch weist die deutliche Differenz der chemischen Verschiebung für die zwei Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Tab. 2) auf eine unterschiedliche Koordination der  $\text{PMe}_3$ -Gruppen hin. Roper et al.<sup>6)</sup> haben kürzlich bewiesen, daß ein früher als  $[\text{Ir}(\text{CO})(\pi\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_3]\text{BPh}_4$  formulierter Komplex eine Konstitution gemäß  $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{S}_2\text{CPh}_3)]\text{BPh}_4$  (**3**) besitzt. In jüngster Zeit berichteten Stephenson et al.<sup>7)</sup> über Reaktionen der Komplexe  $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3$  mit  $\text{CS}_2$  und erwähnten dabei – im Fall  $\text{PR}_3 = \text{PEtPh}_2$  – die Isolierung eines „1:1-Addukts“ **4**, in dem wahrscheinlich chelatartig gebundenes  $\text{S}_2\text{CPetPh}_2$  als Ligand vorliegt. Wir nehmen aufgrund der spektroskopischen Daten an, daß in dem aus **5** und  $\text{CS}_2$  erhaltenen Produkt **7** das zu  $^\ominus\text{S}_2\text{C}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Ph}_3$  und  $^\ominus\text{S}_2\text{C}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{EtPh}_2$  analoge Zwitterion  $^\ominus\text{S}_2\text{C}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Me}_3$ , das in freier Form bei der Umsetzung von  $\text{CS}_2$  mit  $\text{PMe}_3$  entsteht, koordiniert ist.





Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der synthetisierten Palladiumkomplexe (60 MHz; chemische Verschiebungen δ positiv zu niederen Feldstärken, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten *J* und *N* in Hz)

Komplex	Solvens	PdP(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		CP(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		S <sub>2</sub> CHPR <sub>3</sub>			R	
		δ	<i>N</i>	δ(d)	<sup>2</sup> <i>J</i> <sub>PH</sub>	δ(dt)	<sup>2</sup> <i>J</i> <sub>PH</sub>	<sup>4</sup> <i>J</i> <sub>PH</sub>	δ	<i>J</i> <sub>PH</sub>
<b>2</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.42 (vt)	7.8						2.65 (s)	
<b>7<sup>a)</sup></b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.27 (vt)	6.8	1.58	13.0				0.37 (t)	7.0
<b>8<sup>a)</sup></b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.20 (vt)	6.8	1.57	13.0				2.40 (t)	1.0
<b>11<sup>a)</sup></b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.05 (vt)	7.4	1.53	13.0				7.09 (m)	
<b>13</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.42 (d) <sup>b)</sup>		1.86	13.0				2.19 (s)	
<b>16<sup>a)</sup></b>	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	1.50 (vt)	11.0	1.85	13.0	5.67	4.8	1.4		
<b>17<sup>a)</sup></b>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	<sup>c)</sup>		<sup>c)</sup>		6.0	3.8	0.8		

<sup>a)</sup> Signal von BPh<sub>4</sub><sup>⊖</sup> bei δ = 7.09 (m). – <sup>b)</sup> <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> = 9.6. – <sup>c)</sup> Mehrere Multipletts für PdP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und CP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Protonen zwischen δ = 0.94 und 2.68.

Tab. 2. <sup>31</sup>P-NMR-Daten der synthetisierten Palladiumkomplexe (40.5 MHz; chemische Verschiebungen δ positiv zu niederen Feldstärken, ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstante *J* in Hz)

Komplex	Solvens	PdPR <sub>3</sub>		CPR <sub>3</sub>	
		δ	<i>J</i> <sub>PP</sub>	δ	<i>J</i> <sub>PP</sub>
<b>2</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–21.05 (s)			
<b>7</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–14.81 (s)		21.60 (s)	
<b>8</b>	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	–21.11 (s)		21.23 (s)	
<b>11</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–18.21 (s)		22.05 (s)	
<b>13</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–16.95 (d)	14.9	29.78 (d)	14.9
<b>16</b>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	–15.44 (s)		30.14 (s)	
<b>17</b>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	16.83 (s)		38.31 (s)	

## Schlußbemerkung

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß für Insertionsreaktionen von Kohlenstoffdisulfid mit quadratisch-planaren Palladium(II)-Komplexen des Typs *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(R)X] und [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdR]<sup>⊕</sup> eine mechanistische Alternative existiert. Entgegen unserer ursprünglichen Erwartung dominiert nicht – wie im Fall des Kohlenmonoxids – die Einschiebung in die entsprechende Pd–C-Bindung, sondern die Einschiebung in eine der Pd–PMe<sub>3</sub>-Bindungen, und zwar im Fall der Kationen [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdR]<sup>⊕</sup> in diejenige, welche sich in *trans*-Stellung zu dem Alkyl-, Acyl- oder Aryl-Liganden befindet. Diese Stereoselektivität ist wahrscheinlich auf den starken *trans*-Effekt des Restes R zurückzuführen. Die Labilisierung der zu R *trans*-ständigen Pd–PMe<sub>3</sub>-Bindung dürfte auch die Ursache dafür sein, daß die Geschwindigkeit der Insertionsreaktionen der Komplexkationen [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdR]<sup>⊕</sup> (R = CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wesentlich größer als die der Umsetzung von *trans*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(CH<sub>3</sub>)I] mit CS<sub>2</sub> ist.

Daß bei den Reaktionen der Hydrido-Komplexe [(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdH]<sup>⊕</sup> mit Kohlenstoffdisulfid keine Verbindungen mit einem Zwitterion <sup>⊕</sup>S<sub>2</sub>CPR<sub>3</sub> erhalten werden, liegt möglicherweise in sterischen Faktoren begründet. Palladium(II) bevorzugt die Koordi-

nationszahl 4, die ohne Eliminierung eines Phosphans im vorliegenden Fall nur dann erreicht werden kann, wenn sich – nach primärer Insertion und anschließender Ligandenverschiebung – das Zwitterion  $^{2\ominus}\text{S}_2\text{CHPR}_3^{\oplus}$  bildet.

7, 8, 10, 11 und 13 sind die ersten Komplexe mit dem zwitterionischen Chelatliganden  $^{\oplus}\text{S}_2\text{CPMe}_3$ . Wir erwarten aufgrund ihrer bereitwilligen Bildung und ihrer auffallenden Stabilität, daß auch von anderen Übergangsmetallen entsprechende Koordinationsverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{L}_m\text{M}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)_n$  zugänglich sind.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* durch Personal- und Sachmittel sowie von den Firmen *DEGUSSA* und *BASF* durch wertvolle Chemikalienspenden unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.-P. Kneis für NMR-Messungen, Fräulein R. Schedl und Frau E. Ullrich für die Durchführung von Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $\text{N}_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen *trans*- $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{R})\text{I}]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{COCH}_3$ )<sup>11</sup>,  $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdR}]\text{BPh}_4$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{COCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ )<sup>11</sup> und  $[(\text{PEt}_3)_3\text{PdH}]\text{BPh}_4$ <sup>10</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Varian T 60 und Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan.

1) *Dithioacetato*bis(trimethylphosphan)palladiumiodid (2): Die Lösung von 560 mg *trans*- $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{I}]$  (1) (1.4 mmol) in 20 ml  $\text{CS}_2$  wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens bis auf etwa 5 ml i. Vak. entfernt und durch Zugabe von 30 ml Hexan ein orangefarbener Niederschlag ausgefällt. Er wird abfiltriert und zweimal mit Hexan gewaschen. Durch Einengen des Filtrats auf 10 ml und neuerlichem Ausfällen mit 20 ml Hexan kann die Produktausbeute noch erhöht werden. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan liefert orange Kristalle. Ausb. 506 mg (76%). – IR:  $\nu_{\text{CS}} = 1030 \text{ cm}^{-1}$  (in Nujol).

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{IP}_2\text{PdS}_2$  (476.6) Ber. C 20.16 H 4.44 Pd 22.32 Gef. C 20.48 H 4.45 Pd 22.43

2) *Acetyl(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)dithioformiato-S,S']palladiumiodid* (13): Die Lösung von 240 mg *trans*- $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{COCH}_3)\text{I}]$  (12)<sup>11</sup> (0.56 mmol) in 10 ml  $\text{CS}_2$  wird 14 h bei Raumtemp. und 10 h unter Rückfluß gerührt. Man läßt absitzen, gießt von dem feinteiligen, etwas schleimigen Bodenkörper ab und engt die Lösung auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens ein. Durch Zugabe von 20 ml Hexan erhält man einen orangefarbenen Feststoff, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 195 mg (69%). – MS:  $m/e = 504$  (29%;  $\text{M}^+$ ), 461 (72;  $\text{M}^+ - \text{COCH}_3$ ), 385 (33;  $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)\text{I}^+$  oder  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{I}^+$ ), 336 (14;  $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)\text{PMe}_3^+$ ), 309 (58;  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{I}^+$ ), 258 (100;  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2^+$ ). – IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1680, \nu_{\text{CS}} = 965 \text{ cm}^{-1}$  (in Nujol).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{IOP}_2\text{PdS}_2$  (504.6) Ber. C 21.42 H 4.19 Pd 21.08 Gef. C 21.28 H 4.14 Pd 20.60

3) *Methylbis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)dithioformiato-S,S']palladium-tetraphenylborat* (7): Die Suspension von 280 mg  $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdCH}_3]\text{BPh}_4$  (5) (0.4 mmol) in 10 ml  $\text{CS}_2$  wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der rote Rückstand wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert. Hellrote Kristalle, Ausb. 310 mg (quantitativ). Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 70.0 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . – IR:  $\nu_{\text{CS}} = 1070 \text{ cm}^{-1}$  (in Nujol).

$\text{C}_9\text{H}_{50}\text{BP}_3\text{PdS}_2$  (745.1) Ber. C 56.42 H 6.76 Pd 14.28 Gef. C 56.30 H 6.72 Pd 14.28

4) *Acetylbis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)dithioformiato-S,S']palladium-tetraphenylborat (8)*: Die Darstellung erfolgt wie vorstehend. Gelbe Kristalle, Ausb. quantitativ. Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 84.4 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . – IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1675$ ,  $\nu_{\text{CS}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$  (in Nujol).

C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>BOP<sub>3</sub>PdS<sub>2</sub> (773.1) Ber. C 55.93 H 6.52 Pd 13.76 Gef. C 55.65 H 6.26 Pd 13.32

5) (*Kohlenstoffdisulfid-S*)phenylbis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)dithioformiato-S,S']palladium-tetraphenylborat (10) und Phenylbis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)dithioformiato-S,S']palladium-tetraphenylborat (11): 380 mg [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]BPh<sub>4</sub> (9) (0.52 mmol) werden wie für 7 beschrieben umgesetzt und liefern zunächst ein Produkt, das laut IR-Spektrum und Analyse aus ca. 75% 10 und ca. 25% 11 besteht. Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether verändert die Zusammensetzung nur wenig. – IR:  $\nu_{\text{CS}} = 1510$ ,  $1060 \text{ cm}^{-1}$  (in Nujol).

Ber. für 10: C 55.75 H 5.93 Pd 12.05

Ber. für 11: C 59.53 H 6.49 Pd 13.18

Gef.: C 56.71 H 5.89 Pd 12.61

Umkristallisation aus Nitromethan/Ether liefert ausschließlich 11. Hellrote Kristalle, Ausb. 368 mg (92%). – Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 57.5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . – IR:  $\nu_{\text{CS}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$  (in Nujol).

C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>BP<sub>3</sub>PdS<sub>2</sub> (807.1) Ber. C 59.53 H 6.49 Pd 13.18 Gef. C 59.75 H 6.42 Pd 13.60

6) *Bis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)methandithiolato-S,S']palladium-tetraphenylborat (16)*: Die Suspension von 250 mg [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdH]BPh<sub>4</sub> (14) (0.38 mmol) in 10 ml CS<sub>2</sub> wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 267 mg (96%). Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 66.8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . – IR:  $\nu_{\text{CS}} = 955 \text{ cm}^{-1}$  (in Nujol).

C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>BP<sub>3</sub>PdS<sub>2</sub> (731.1) Ber. C 55.86 H 6.62 Pd 14.54 Gef. C 55.57 H 6.93 Pd 14.50

7) *Bis(triethylphosphan)[(triethylphosphonio)methandithiolato-S,S']palladium-tetraphenylborat (17)*: Die Darstellung erfolgt wie vorstehend. Beim Umkristallisieren empfiehlt es sich, den Ether sehr langsam und unter kräftigem Rühren zu der Aceton-Lösung zu geben, da sonst ein schmieriger Niederschlag entsteht. Gelbe Kristalle, Ausb. 120 mg (72%). Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 68.8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . – IR:  $\nu_{\text{CS}} = 1000 \text{ cm}^{-1}$  (in Nujol).

C<sub>43</sub>H<sub>66</sub>BP<sub>3</sub>PdS<sub>2</sub> (857.3) Ber. C 60.24 H 7.76 Pd 12.41 Gef. C 60.67 H 7.63 Pd 12.03

## Literatur

- <sup>1)</sup> H. Werner und W. Bertleff, J. Chem. Res. (M) **1978**, 2720; (S) **1978**, 201.
- <sup>2)</sup> F. Calderazzo, Angew. Chem. **89**, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 299 (1977).
- <sup>3)</sup> M. Herberhold und M. Süß-Fink, Angew. Chem. **89**, 192 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 194 (1977); Chem. Ber. **111**, 2273 (1978).
- <sup>4)</sup> I. S. Butler und A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. **66**, 161 (1974), und dort zit. Lit.
- <sup>5)</sup> E. Lindner, E. Grimmer und H. Weber, J. Organomet. Chem. **23**, 209 (1970); E. Lindner und E. Grimmer, ebenda **25**, 493 (1970).
- <sup>6)</sup> G. R. Clark, T. J. Collins, S. M. James, W. R. Roper und K. G. Town, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 475.
- <sup>7)</sup> P. W. Armit, W. J. Sime und T. A. Stephenson, J. Organomet. Chem. **161**, 391 (1978).
- <sup>8)</sup> M. P. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 2813.
- <sup>9)</sup> T. V. Ashworth, E. Singleton und M. Laing, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 875.
- <sup>10)</sup> R. A. Schunn, Inorg. Chem. **15**, 208 (1976).