

Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, VI¹⁾

(Dithiocarbonato-*S,S'*)palladium(II)-Komplexe durch Templat-synthese aus Pd(PR₃)_n und COS sowie die Kristallstruktur von (PMe₂Ph)₂Pd(S₂CO)

Helmut Werner^{*a}, Werner Bertleff^a, Beate Zimmer-Gasser^b und Ulrich Schubert^b

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

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 8. Juli 1981

Die Komplexe Pd(PMePh₂)₄, Pd(PMe₂Ph)₄ und Pd(PiPr₃)₂ reagieren mit COS zu den (Dithiocarbonato-*S,S'*)palladium(II)-Verbindungen (PR₃)₂Pd(S₂CO) (1–3). Der Trimethylphosphan-Komplex (PMe₃)₂Pd(S₂CO) (4) ist ausgehend von 1–3 und PMe₃ durch Ligandenaustausch erhältlich. Die Verbindung 4 entsteht ebenfalls aus [(PMe₃)₃PdH]BPh₄ und COS über [(PMe₃)₂Pd(SOCHPMe₃)]BPh₄ als Zwischenstufe. Die Röntgenstrukturanalyse von 2 zeigt eine nahezu quadratisch-planare Koordination des Metalls mit einem ebenfalls planaren Dithiocarbonat-Liganden. Die Reaktionen von (PPh₃)₂Pt(η²-COS) mit PMe₃ bzw. PMe₂Ph führen zu den (Dithiocarbonato-*S,S'*)platin(II)-Komplexen (PR₃)₂Pt(S₂CO) (5, 6).

Metal Complexes with Carbon Sulfides and Selenides as Ligands, VI¹⁾

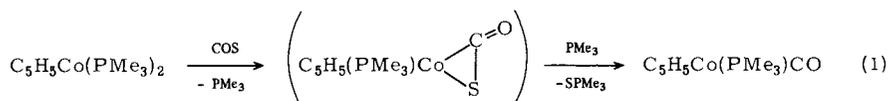
(Dithiocarbonato-*S,S'*)palladium(II) Complexes through Template Synthesis from Pd(PR₃)_n and COS, and the Crystal Structure of (PMe₂Ph)₂Pd(S₂CO)

The complexes Pd(PMePh₂)₄, Pd(PMe₂Ph)₄ and Pd(PiPr₃)₂ react with COS to give the (dithiocarbonato-*S,S'*)palladium(II) compounds (PR₃)₂Pd(S₂CO) (1–3). The trimethylphosphane complex (PMe₃)₂Pd(S₂CO) (4) is obtained by ligand displacement from 1–3 and PMe₃. Compound 4 is also formed from [(PMe₃)₃PdH]BPh₄ and COS via [(PMe₃)₂Pd(SOCHPMe₃)]BPh₄ as intermediate. The X-ray structure analysis of 2 shows a nearly square-planar coordination of the metal and also a planar dithiocarbonate ligand. The reactions of (PPh₃)₂Pt(η²-COS) with PMe₃ or PMe₂Ph lead to the formation of the (dithiocarbonato-*S,S'*)platinum(II) complexes (PR₃)₂Pt(S₂CO) (5, 6).

Über Metallkomplexe mit CS₂ als Liganden ist in den letzten Jahren mehrfach berichtet worden²⁾. Im Gegensatz dazu ist über die Koordinationsfähigkeit von COS nur wenig bekannt. Carbonylsulfid kann – ebenso wie CS₂ – prinzipiell auf zwei Arten mit einem Übergangsmetall koordinieren, und zwar entweder gemäß **A** über die C=O- oder gemäß **B** über die C=S-Doppelbindung. Die „Härte“ des Sauerstoffs und die „Weichheit“ des Schwefels machen – zumindest für Übergangsmetalle in niederen Oxidationsstufen – eine Koordination gemäß **B** wahrscheinlich.



Obwohl noch keine Kristallstrukturanalyse von einem der wenigen bekannten Metall-COS-Komplexe vorliegt, weisen die spektroskopischen Daten z. B. des von *Baird* und *Wilkinson* ³⁾ beschriebenen Platinkomplexes $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})$ oder des von *Uhlig* und *Poppitz* ⁴⁾ kürzlich isolierten Nickelkomplexes $(\text{dipy})\text{Ni}(\eta^2\text{-COS})$ auf eine Konstitution gemäß **B** hin. Auch einige andere Befunde sprechen dafür, daß COS bevorzugt über C und S koordiniert. So entsteht z. B. aus $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ und COS die Carbonylverbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ ⁵⁾, und auf ähnliche Weise wird aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und COS quantitativ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ gebildet ⁶⁾. Den Verlauf dieser Reaktion haben wir nach Gl. (1) formuliert ⁶⁾.

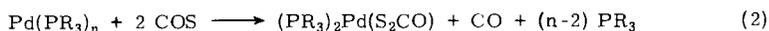


Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Metall-Basizität von $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ ⁷⁾ interessierten wir uns auch dafür, wie diese Verbindung und analoge (Phosphan)palladium-Komplexe $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ mit COS reagieren. Diese Komplexe sind gegenüber CS_2 und CSSe sehr reaktiv ⁸⁾, gegenüber CO_2 jedoch völlig inert. Wir erwarteten daher, daß sie mit COS eine Umsetzung eingehen und daß sich dabei entweder Verbindungen des Typs $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-COS})$ oder aus diesen durch Reaktion mit PR_3 Phosphan-palladium-carbonyle bilden. Dies trifft jedoch nicht zu.

Wir berichten im folgenden über die Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Reaktivität von $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ gegenüber COS, über Umsetzungen des *Wilkinson*-Komplexes $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})$ mit stärker basischen Phosphanen und über die Kristallstrukturbestimmung von $(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CO})$ (2).

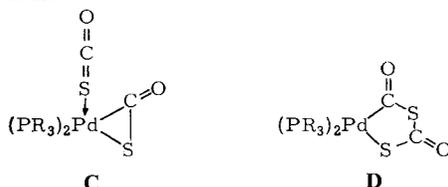
1. Reaktionen von $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ mit COS

Der Triphenylphosphan-Komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ setzt sich in Ether bei Raumtemperatur mit COS nicht um. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ ³⁾ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ (siehe Exp. Teil) und COS die schon erwähnte Verbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})$. Im Gegensatz zu $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ reagieren jedoch $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$, $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ und $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_2$ bereits bei -50°C in Ether mit Carbonylsulfid zu gelben, luftstabilen Feststoffen, für die Elementaranalysen eine Zusammensetzung gemäß $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CO})$ belegen. Da keine weiteren Pd-haltigen Produkte isoliert werden konnten, läßt sich die Synthesereaktion der (Dithiocarbonato-*S,S'*)palladium(II)-Verbindungen entsprechend Gl. (2) formulieren.

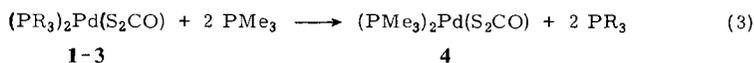


	PR ₃
1	PMePh ₂
2	PMe ₂ Ph
3	PiPr ₃

Obwohl wir keine konkreten Hinweise (z. B. aus den NMR-Spektren) auf die intermediäre Bildung einer Pd(η^2 -COS)-Species haben, nehmen wir doch an, daß eine solche Zwischenverbindung entsteht und daß diese mit einem zweiten Molekül COS zu dem Dithiocarbonato-Komplex und CO reagiert. Als mögliche (mit Sicherheit kurzlebige) Intermediate bei dieser Templatreaktion kommen **C** und/oder **D** in Betracht. Entsprechende Verbindungen mit Rhodium als Zentralatom und CS₂ statt COS bzw. C₂S₄ statt C₂O₂S₂ sind bekannt^{3,9)}.



Die Darstellung des (Dithiocarbonato-*S,S'*)bis(trimethylphosphan)palladium(II)-Komplexes (PMe₃)₂Pd(S₂CO) (**4**) aus Pd(PMe₃)₄ und COS gelang nicht. Die Verbindung **4** ist jedoch quantitativ durch Ligandenaustausch aus **1**, **2** oder **3** und PMe₃ erhältlich [Gl. (3)].



Eine weitere Synthesemöglichkeit von **4** haben wir im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Insertion von CS₂ und COS in die Pd-H-Bindung des Kations [(PMe₃)₃PdH]⁺ gefunden. Während aus dem BPh₄-Salz dieses Kations mit CS₂ ein stabiler Komplex der Zusammensetzung [(PMe₃)₂Pd(S₂CHPMe₃)]BPh₄ entsteht¹⁰⁾, wird mit COS zwar primär wahrscheinlich eine analoge Verbindung [(PMe₃)₂Pd(SOCHPMe₃)]BPh₄ gebildet, die in Lösung jedoch sehr labil ist. In Nitromethan zersetzt sie sich innerhalb weniger Minuten zu einem nicht identifizierbaren Substanzgemisch. In CH₂Cl₂ tritt ebenfalls sehr rasch eine Reaktion ein, die jedoch zu einem einheitlichen Produkt führt. Dieses ist laut Analyse und IR-Spektrum die Dithiocarbonato-Verbindung **4**. Aus Aceton/Ether-Gemischen isoliert man neben **4** in geringer Ausbeute noch einen Dreikernkomplex [(PMe₃)₆Pd₃(μ -S)₂](BPh₄)₂, für den eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt¹⁰⁾.

2. Kristallstruktur von (PMe₂Ph)₂Pd(S₂CO) (**2***)

Zur näheren Untersuchung der Struktur der (Dithiocarbonato-*S,S'*)palladium(II)-Komplexe wurden Einkristalle von **2** durch Überschichten einer CH₂Cl₂-Lösung mit Hexan gezüchtet. Die Größe des verwendeten Kristalls betrug etwa 0.2 × 0.35 × 0.4 mm³. **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit $a = 1951.5$ (6), $b = 991.7$ (4), $c = 1070.9$ (3) pm und $\beta = 106.72$ (2)°; $V = 1985 \cdot 10^6$ pm³, $\rho(\text{ber.}) = 1.17$ g/cm³ ($Z = 4$). Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte durch Precessions-Aufnahmen, die Messung der Reflexdaten bei Raumtemperatur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit Hilfe von Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50047, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

pm, Graphit-Monochromator, ω -scan) im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur (keine Absorptionskorrektur, $\mu = 12.5 \text{ cm}^{-1}$) wurden 1524 unabhängige Strukturfaktoren erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratom-Methode. Wasserstoffatome wurden teilweise aus einer Fourier-Synthese entnommen, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome (die Wasserstoff-Parameter wurden konstant gehalten) nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen $R = 0.054$ und $R_w = 0.049$ für 1126 Strukturfaktoren mit $F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen.

Abb. 1 zeigt eine Ansicht der gefundenen Struktur. In Tab. 1 sind die Atomparameter der Nicht-Wasserstoffatome von **2**, in Tab. 2 die wichtigsten intramolekularen Abstände und Winkel angegeben.

Tab. 1. Atomparameter von **2** (Standardabweichungen in Klammern). Der Temperaturfaktor ist gegeben durch: $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2a^2B_{11} + k^2b^2B_{22} + l^2c^2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$

Atom	G	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Pd	0.5	0.0000(0)	0.0677(1)	0.2500(0)	4.06(6)	2.61(5)	3.17(5)	0.00(0)	1.54(0)	0.00(0)
S	1.0	-0.0636(2)	-0.1172(3)	0.1444(3)	6.9(2)	2.9(1)	5.1(2)	-1.0(1)	1.8(2)	-0.9(1)
O	0.5	0.0000(0)	-0.3426(10)	0.2500(0)	12.9(9)	2.0(5)	6.5(6)	0.00(0)	3.1(6)	0.00(0)
C1	0.5	0.0000(0)	-0.2182(15)	0.2500(0)	9.9(13)	2.9(8)	3.6(8)	0.00(0)	2.7(8)	0.00(0)
P	1.0	0.0733(1)	0.2239(3)	0.3791(2)	3.4(1)	2.8(1)	2.9(1)	0.2(1)	1.2(1)	0.16(9)
C2	1.0	0.1401(6)	0.1608(10)	0.5265(8)	6.1(8)	4.5(5)	3.3(5)	0.7(5)	1.1(5)	2.0(4)
C3	1.0	0.0299(5)	0.3549(9)	0.4459(9)	4.9(5)	3.8(5)	4.2(5)	-0.5(5)	2.0(4)	-0.9(4)
C4	1.0	0.1292(5)	0.3136(10)	0.2959(8)	2.6(4)	3.6(5)	3.9(5)	0.1(4)	0.6(4)	0.2(4)
C5	1.0	0.1477(6)	0.4456(11)	0.3174(9)	5.8(6)	4.7(6)	4.5(5)	-1.2(6)	1.1(5)	-0.7(5)
C6	1.0	0.1909(7)	0.5031(13)	0.2474(14)	6.8(8)	6.5(7)	8.6(8)	-3.9(6)	0.3(7)	2.8(7)
C7	1.0	0.2136(6)	0.4288(20)	0.1612(12)	4.5(6)	14.2(11)	5.0(6)	0.5(9)	1.6(5)	4.7(9)
C8	1.0	0.1932(7)	0.3019(16)	0.1349(12)	5.9(7)	8.3(8)	6.7(7)	1.3(7)	2.9(6)	1.3(7)
C9	1.0	0.1517(5)	0.2434(10)	0.2017(9)	3.8(5)	5.2(6)	3.7(5)	0.5(4)	1.6(5)	0.5(4)

Der Komplex besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie mit den Atomen Pd, C1 und O auf einer zweizähligen Drehachse. Aufgrund dieser Symmetrie ergibt sich eine koplare Anordnung der OCS_2Pd -Gruppierung, d. h. die C=O-Bindung liegt in der PdS_2 -Ebene. Dieses Resultat findet sich auch in den beiden bisher strukturell charakterisierten Dithiocarbonato-Komplexen der VIIIb-Übergangsmetalle *trans*- $K[Rh(S_2CO)_2(PMe_2Ph)_2]^{11)}$ und $(PPh_3)_2Pt(S_2CO)^{12)}$. Auch im erst kürzlich beschriebenen Zweikernkomplex $[(C_5H_5)_2V]_2(\mu-S_2CO)$ liegen die Vanadinatome und die Atome des verbrückenden Dithiocarbonato-Liganden in einer Ebene¹³⁾.

Das Pd-Atom in **2** ist nahezu ideal planar koordiniert; der Winkel zwischen der P_2Pd - und der S_2Pd -Ebene beträgt nur 2.2° . Vergleicht man die in **2** gefundenen Abstände mit denen in $(PPh_3)_2Pd(\eta^2-CS_2)^{14a)}$ und in $Pd(S_2CPh)_2^{14b)}$, so findet man beim Gang von **2** (formale C-S-Einfachbindung) über den Bis(dithiobenzoat)-Komplex (formale C-S-1.5fach-Bindung) zum CS_2 -Komplex (formale C=S-Doppelbindung) in dieser Reihenfolge eine (an der Signifikanzgrenze liegende) Verkürzung des C-S-Abstandes (173.6 (9) in **2**; 170 (1)^{14b)}; 165 (3) pm^{14a)}), jedoch keine dazu parallele Veränderung der Pd-S-Abstände (231.8 (3) in **2**; 232.8 (3)^{14b)}; 230.5 (11) pm^{14a)}). Die Winkel innerhalb der PdS_2C -Vierringe in **2** und im Bis(dithiobenzoat)-Komplex sind sehr ähnlich. In **2** ist der Winkel S-C-S von 112.2 auf 109.5° verkleinert, die übrigen drei Winkel dafür um je ca. 1° vergrößert.

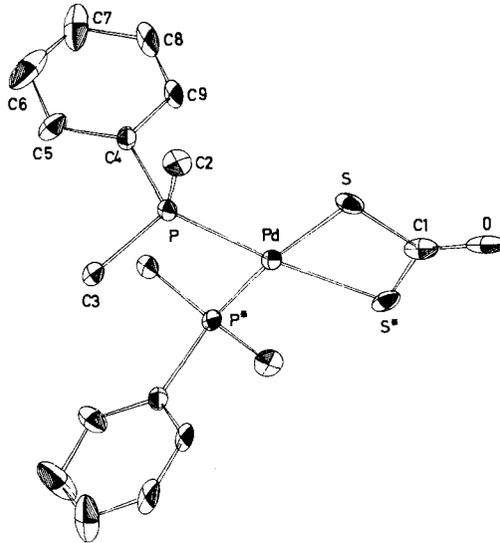


Abb. 1. Kristallstruktur von $(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CO})$. Der Komplex besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie mit Pd, C1 und O auf einer zweizähligen Drehachse

Tab. 2. Intramolekulare Abstände (in pm) und Winkel (Grad) von **2**

Pd-S	231.8 (3)	P-C2	184 (1)
Pd-P	228.5 (3)	P-C3	181 (1)
S-C1	173.6 (9)	P-C4	183 (1)
C1-O	123 (2)	mittl. C-C in C_6H_5 :	137 (2)
S-Pd-S*	75.4 (1)	C2-P-Pd	117.0 (3)
P-Pd-S*	170.3 (1)	C3-P-Pd	116.3 (3)
P*-Pd-S*	95.0 (1)	C4-P-Pd	113.1 (3)
P*-Pd-P	94.6 (1)	C2-P-C3	101.6 (4)
C1-S-Pd	87.6 (3)	C2-P-C4	102.1 (4)
S-C1-S*	109.5 (5)	C3-P-C4	104.9 (4)
O-C1-S	125.3 (7)		

* = $-x, y, 0.5-z$.

3. Reaktionen von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})$ mit PMe_3 und PMe_2Ph

Nachdem die Umsetzungen von $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ mit Carbonylsulfid nicht zu $(\eta^2\text{-COS})$ -Palladiumkomplexen geführt hatten, blieb die Frage, ob ausgehend von Verbindungen des Typs $(\text{PR}_3)_2\text{M}(\eta^2\text{-COS})$ und Phosphanen entsprechende Phosphan-metall-carbonyl zugänglich sind, offen. Um hier noch zu einer Antwort zu kommen, setzten wir die einleitend erwähnte Platinverbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})^3$ sowohl mit PMe_3 als auch mit PMe_2Ph um. In beiden Fällen resultierte [siehe Gl. (4)] in nahezu quantitativer Ausbeute wiederum ein (Dithiocarbonato- S,S')-Komplex, der jeweils in Form farbloser, luftstabiler Kristalle isoliert wurde.



5: $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$

6: $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$

Eine genaue Untersuchung der nach dem Abtrennen von **5** verbleibenden Lösung erbrachte keinen Hinweis auf die zusätzliche Bildung einer Platincarbonyl-Verbindung. Wir nehmen an, daß die nach Gl. (4) fehlenden 50% Platin hauptsächlich in Form verschiedener Phosphanplatin-Komplexe vorliegen. Da $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_n$ ($n = 3$ oder 4), $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4$ und $\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ bekannt sind, wurde auf eine Isolierung und genaue Charakterisierung der weiteren Produkte der Reaktionen von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})$ mit PMe_3 bzw. PMe_2Ph verzichtet.

Tab. 3. IR-Daten der (Dithiocarbonato-*S,S'*)palladium- und -platin-Komplexe, in Nujol (Angaben in cm^{-1})

Komplex	ν^a	ν_{CO}	$\nu_{\text{CS}}(\text{asym.})$
$(\text{PMePh}_2)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CO})$ (1)	1680 m	1605 s	835 m
$(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CO})$ (2)	1680 m	1610 s	835 m
$(\text{PiPr}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CO})$ (3)	1695 m	1605 s	855 m
$(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CO})$ (4)	1690 m	1595 s	860 m
$(\text{PMe}_3)_2\text{Pt}(\text{S}_2\text{CO})$ (5)	1695 m	1605 s	865 – 855 ^b)
$(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pt}(\text{S}_2\text{CO})$ (6)	1680 m	1615 s	850 – 835 ^b)
„ $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{COS})_2$ “ ¹⁸⁾	1695 s	1615 s	

^a) Bande wird Fermi-Resonanz zwischen CO-Valenzschwingung und erster Oberschwingung der asymmetrischen CS-Valenzschwingung zugeschrieben¹⁹⁾. – ^b) Zuordnung schwierig, da in diesem Bereich mehrere Schwingungen gleicher Intensität liegen.

Tab. 4. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **1–6** (¹H: in CH_2Cl_2 , chemische Verschiebung δ in ppm gegen TMS int.; ³¹P: in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 10:1, δ in ppm gegen 85proz. H_3PO_4 ext.; J und N in Hz)

Komplex	δ	¹ H		³¹ P	
		N	$J(\text{PtH})$	δ	$J(\text{PtP})$
1	1.70 (vt)	8.8		8.86 (s)	
	7.38 (m)				
2	1.48 (vt)	9.5		– 7.23 (s)	
	7.35 (m)				
3	1.34 (dd) ^{a)}				
	2.26 (m)				
4	1.50 (vt)	9.8		– 16.71 (s)	
5	1.62 (vt)	10.2	33.3	– 30.92 (s)	2977
6	1.61 (vt)	10.2	33.6	– 20.42 (s)	3034
	7.35 (m)				

^a) ³ $J(\text{PH}) = 14.8$; ³ $J(\text{HH}) = 7.2$.

Daß der Carbonylsulfid-Komplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})$ mit den genannten Phosphanen zu den Dithiocarbonato-Verbindungen **5** und **6** reagiert, erscheint nicht selbstverständlich. $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})$ ist thermisch nicht sehr stabil und bildet beim Erhitzen in CHCl_3 unter Spaltung des COS-Moleküls den Zweikernkomplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-S})\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CO}$ ^{3,15)}. Es überrascht, daß bei dieser Reaktion nicht die Dithiocarbonato-Verbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{S}_2\text{CO})$ entsteht, die offensichtlich eine hohe Bildungstendenz besitzt. Sie wird nicht nur aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O}_2)$ oder $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SO}_2)$ und CS_2 sowie aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)$ und SO_2 ^{16,17)}, sondern auch aus $\text{Pt}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ und PPh_3 gebildet¹²⁾. Aufgrund der IR-Daten (und der Analysenwerte) ist zu vermuten, daß der von *Poddar*

und Agarwala¹⁸) beschriebene Komplex „(PPh₃)₂Pt(COS)₂“ ebenfalls die vorher erwähnte (Dithiocarbonato-S,S')platin(II)-Verbindung (PPh₃)₂Pt(S₂CO) ist.

In Tab. 3 sind die für die von uns isolierten Pd(S₂CO)- und Pt(S₂CO)-Komplexe charakteristischen IR-Schwingungen zusammengestellt und die Daten für „(PPh₃)₂Pt(COS)₂“ mit aufgeführt. Tab. 4 gibt die ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe 1–6 wieder.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn C. P. Kneis sind wir für die ³¹P-NMR-Messungen, Fräulein R. Schedl, Frau E. Ullrich und Frau M. Rothenburger für die Durchführung von Elementaranalysen zu besonderem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Ausgangskomplexe Pd(PMePh₂)₄, Pd(PMe₂Ph)₄, Pd(PiPr₃)₂ und Pt(PPh₃)₄ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt^{20,21}). COS war ein Handelsprodukt der Fa. Merck. – NMR: Varian T 60 und XL 100. – IR: Perkin-Elmer 283.

Darstellung der (Dithiocarbonato-S,S')palladium(II)-Verbindungen (PR₃)₂Pd(S₂CO) (1–3): In eine auf –50 °C gekühlte Lösung von 1.0 mmol Pd(PR₃)_n wird COS eingeleitet, wobei augenblicklich ein gelber bzw. gelbbrauner Niederschlag ausfällt. Nach 5 min Rühren wird dekantiert, der Bodenkörper mehrmals mit Hexan gewaschen und aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 5.

Darstellung von (PMe₃)₂Pd(S₂CO) (4)

a) Zu einer Suspension von 1.0 mmol 1–3 in 25 ml Ether wird ein Überschuß (ca. 10 mmol) PMe₃ gegeben. Es entsteht vorübergehend eine klare Lösung, aus der nach weiterem Rühren ein gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 5.

b) In eine Lösung von 500 mg [(PMe₃)₃PdH]BPh₄⁷⁾ (0.76 mmol) in 20 ml Aceton wird bei Raumtemp. COS eingeleitet. Die Lösung wird 2 h gerührt und während dieser Zeit in Abständen von 30 min die COS-Atmosphäre über der Lösung erneuert. Danach wird i. Vak. eingengt und durch Zugabe von Ether ein farbloser Niederschlag gefällt, dessen Analyse und NMR-Spektrum auf die Zusammensetzung [(PMe₃)₂Pd(SOCHPMe₃)]BPh₄ hinweisen¹⁰). Rührt man dieses Salz in CH₂Cl₂, so resultiert neben einer blaßgelben Lösung ein farbloser Feststoff, der wahrscheinlich hauptsächlich aus einem nicht näher charakterisierten Phosphoniumsalz besteht. Die Lösung wird nach dem Abfiltrieren des Feststoffes i. Vak. zur Trockne gebracht und das erhaltene farblose Pulver durch Spektrenvergleich als (PMe₃)₂Pd(S₂CO) identifiziert. Ausb. ca. 60%. – Zur Umsetzung des Primärprodukts in Aceton siehe Lit.¹⁰.

Darstellung von (PPh₃)₂Pt(η²-COS) aus Pt(PPh₃)₄: In eine Suspension von 235 mg Pt(PPh₃)₄ (0.19 mmol) in 10 ml Ether wird bei Raumtemp. COS eingeleitet. Dabei bildet sich bereits ein farbloser Niederschlag. Es wird noch 1 h gerührt und während dieser Zeit die COS-Atmosphäre über der Lösung zweimal erneuert. Danach läßt man absitzen, dekantiert die überstehende Lösung und wäscht den Rückstand mehrmals mit Ether. Ausb. 140 mg (93%). – IR (Nujol): ν_{CO} = 1727 cm⁻¹ (identisch mit Literaturwert³⁾).

Darstellung der (Dithiocarbonato-S,S')platin(II)-Verbindungen (PR₃)₂Pt(S₂CO) (5, 6): Zu einer Suspension von 155 mg (PPh₃)₂Pt(η²-COS) (0.2 mmol) in 20 ml Ether wird ein vierfacher Überschuß von PMe₃ bzw. PMe₂Ph gegeben, worauf sehr rasch eine klare Lösung entsteht. Aus

dieser sondert sich bald ein farbloser Niederschlag ab, der nach 1 h Rühren durch Dekantieren abgetrennt wird. Er wird mit Ether gewaschen und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ umkristallisiert. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 5.

Tab. 5. Analytische Daten und Ausbeute für die Verbindungen 1–6

Komplex	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	C	H	M	S
1 (Dithiocarbonato- <i>S,S'</i>)bis-(methylphenylphosphan)-palladium(II)	60	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{OP}_2\text{PdS}_2$ (599.0)	Ber. 54.14 Gef. 54.02	4.38 4.60	17.76 17.51	10.70 10.53
2 Bis(dimethylphenylphosphan)-(dithiocarbonato- <i>S,S'</i>)-palladium(II)	78	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{OP}_2\text{PdS}_2$ (474.8)	Ber. 43.00 Gef. 42.65	4.67 4.76		
3 (Dithiocarbonato- <i>S,S'</i>)bis-(triisopropylphosphan)-palladium(II)	12	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{OP}_2\text{PdS}_2$ (519.0)	Ber. 43.97 Gef. 43.02	8.16 7.75	20.50 20.67	
4 (Dithiocarbonato- <i>S,S'</i>)bis-(trimethylphosphan)-palladium(II)	98	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{OP}_2\text{PdS}_2$ (350.7)	Ber. 23.98 Gef. 23.86	5.17 5.15		18.28 18.55
5 (Dithiocarbonato- <i>S,S'</i>)bis-(trimethylphosphan)-platin(II)	48	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{OP}_2\text{PtS}_2$ (439.4)	Ber. 19.14 Gef. 19.06	4.13 4.49	44.40 44.62	
6 Bis(dimethylphenylphosphan)-(dithiocarbonato- <i>S,S'</i>)-platin(II)	50	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{OP}_2\text{PdS}_2$ (553.5)	Ber. 36.23 Gef. 36.67	3.94 4.41	34.62 34.02	

- 1) V. Mitteil.: H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *Angew. Chem.* **93**, 583 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 593 (1981).
- 2) Für Übersichtsartikel siehe: 2a) I. S. Butler und A. E. Fenster, *J. Organomet. Chem.* **66**, 161 (1974). – 2b) P. V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.* **23**, 183 (1977). – 2c) H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- 3) M. C. Baird und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 865.
- 4) E. Uhlig und W. Poppitz, *Z. Chem.* **19**, 191 (1979).
- 5) S. Datta, K. K. Pandey und U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* **40**, 65 (1980).
- 6) H. Werner und O. Kolb, *Angew. Chem.* **91**, 930 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 865 (1979).
- 7) H. Werner und W. Bertleff, *J. Chem. Res. (S)* **1978**, 201; (M) **1978**, 2720.
- 8) W. Bertleff, Dissertation, Univ. Würzburg 1981; siehe auch Lit.^{2c)}.
- 9) H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **191**, 283 (1980).
- 10) H. Werner, W. Bertleff und U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **43**, 199 (1980).
- 11) R. O. Gould, A. M. Gunn und T. E. M. van der Hark, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1713.
- 12) I. J. B. Lin, H. W. Chen und J. P. Fackler jr., *Inorg. Chem.* **17**, 394 (1978).
- 13) M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesa-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.* **19**, 3847 (1980).
- 14) 14a) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai und M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 296 (1968). – 14b) M. Bonamico und G. Dessy, *Chem. Commun.* **1968**, 483.
- 15) A. Skapski und P. Traughton, *Chem. Commun.* **1969**, 170.
- 16) P. J. Hayward, D. M. Blake, G. Wilkinson und C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5873 (1970).
- 17) I. Ghatak, D. M. P. Mingos, M. B. Hursthouse und P. R. Raithby, *Transition Met. Chem. (Weinheim)* **1**, 119 (1976).
- 18) R. K. Poddar und U. Agarwala, *J. Coord. Chem.* **6**, 207 (1977).
- 19) J. M. Burke und J. P. Fackler jr., *Inorg. Chem.* **11**, 2744 (1972).
- 20) W. Kuran und A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 187 (1975).
- 21) R. Ugo, F. Cariati, G. LaMonica und J. I. Mrowca, *Inorg. Synth.* **11**, 105 (1968).

[254/81]