

Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, VII¹⁾

Isothiocyanate als Bausteine zur Synthese von (η^2 -Isothiocyanat-*C,S*)-, (Dithiocarbimato-*S,S'*)- und (Dithiocarbamato-*S,S'*)bis(phosphan)palladium-Komplexen

Werner Bertleff und Helmut Werner*

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

Eingegangen am 8. Juli 1981

Die Komplexe $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$ und $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_2$ reagieren mit SCNR' ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$) zu den (η^2 -Isothiocyanat-*C,S*)palladium(0)-Verbindungen $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNR}')$ (1–5). Die IR-Spektren zeigen an, daß die Isothiocyanat-Liganden über C und S mit dem Metall koordiniert sind. Die Reaktion von $(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNPh})$ (3) mit SCNPh führt zu dem sehr stabilen (Dithiocarbimato-*S,S'*)-Komplex $(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNPh})$ (6). Bei der Insertion von SCNMe in die Pd–H-Bindung des Kations $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdH}]^+$ wird der (Dithiocarbamato-*S,S'*)-Komplex $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNHMe})]^+$ (isoliert als BPh_4 -Salz 7) erhalten.

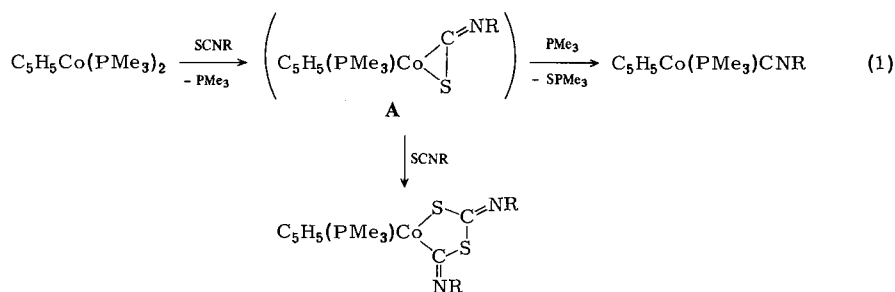
Metal Complexes with Carbon Sulfides and Selenides as Ligands, VII¹⁾

Isothiocyanates as Starting Materials for the Synthesis of (η^2 -Isothiocyanate-*C,S*)-, (Dithiocarbimato-*S,S'*)-, and (Dithiocarbamato-*S,S'*)bis(phosphane)palladium Complexes

The complexes $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$, and $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_2$ react with SCNR' ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$) to give the (η^2 -isothiocyanate-*C,S*)palladium(0) compounds $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNR}')$ (1–5). The IR spectra indicate that the isothiocyanate ligands are coordinated via C and S to the metal. The reaction of $(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNPh})$ (3) with SCNPh leads to the very stable (dithiocarbimato-*S,S'*) complex $(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNPh})$ (6). During the insertion of SCNMe into the Pd–H bond of the cation $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdH}]^+$ the (dithiocarbamato-*S,S'*) complex $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNHMe})]^+$ (isolated as the BPh_4 salt 7) is obtained.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Koordination CO_2 - und CS_2 -analoger Moleküle an Übergangsmetalle wurde in letzter Zeit auch verschiedentlich über das Verhalten von Isocyanaten und Isothiocyanaten gegenüber elektronenreichen Metallkomplexen berichtet^{2–4)}. Diese Moleküle der allgemeinen Zusammensetzung XCNR ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) könnten entweder über die $\text{C}=\text{X}$ - oder die $\text{C}=\text{NR}$ -Bindung mit einem Übergangsmetall koordinieren, wobei – in Einklang mit der jeweiligen Elektronegativitätsabstufung – für Isothiocyanate eine Bindung über C und S, für Isocyanate dagegen eine Bindung über C und N bevorzugt erscheint.

Wir haben kürzlich Reaktionen der schon mehrfach verwendeten, starken Metall-Base $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ ⁵⁾ mit Isothiocyanaten SCNR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) studiert und dabei neben geringen Mengen eines Metallheterocyclus in hohen Ausbeuten die entsprechenden Isonitril-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ erhalten⁶⁾. Die Produktzusammensetzung und die Abhängigkeit der Produktanteile von den Reaktionsbedingungen machen die Bildung einer Zwischenverbindung **A** wahrscheinlich^{6,7)} [Gl. (1)].



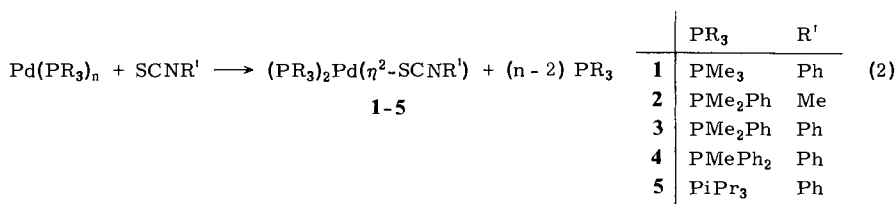
Eine Isolierung der $\text{Co}(\eta^2\text{-SCNR})$ -Komplexe **A** ist bisher nicht gelungen. Ebenso ergebnislos blieben die Versuche, durch Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ mit Isocyanaten zu den entsprechenden $\text{Co}(\eta^2\text{-OCNR})$ -Verbindungen oder daraus durch Eliminierung von NR bzw. O zu den Carbonyl- bzw. Isonitril-Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ ⁸⁾ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ ⁶⁾ zu gelangen.

Wie würden nun die von uns ebenfalls schon mehrfach getesteten Metall-Basen $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ ^{1,9)} mit den Heteroallenen OCNR und SCNR reagieren? Welche Analogien und welche Unterschiede gegenüber $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ würden sich ergeben? Und inwieweit verhalten sich OCNR und SCNR in bezug auf Insertionsreaktionen in die $\text{Pd}-\text{H}$ -Bindung von $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdH}]^+ \text{CS}_2^-$ bzw. COS -ähnlich? Die vorliegende Arbeit versucht, Antworten auf diese Fragen zu geben.

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

Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$ oder $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ in Ether oder Hexan ist auch nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur keine Reaktion festzustellen. Ein Erwärmen der Lösungen hat Zersetzung zur Folge. Einen Abbau der Ausgangsverbindungen ohne die Bildung definierter Produkte (z. B. des Typs $(\text{PR}_3)_2\text{PdNPhCONPh}$ ¹⁰⁾) beobachtet man ebenfalls bei den Umsetzungen von $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_2$ mit OCNPh , so daß die Vermutung nahe liegt, daß eine Koordination der $\text{C}=\text{O}$ - oder der $\text{C}=\text{NR}$ -Bindung eines Isocyanats an eine $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ -Einheit wenig begünstigt ist.

Im Fall von Methyl- und insbesondere Phenylisothiocyanat trifft dies nicht zu. Gemäß Gl. (2) reagieren $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$ und $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_2$ in Hexan mit SCNR' im Molverhältnis 1:1 in sehr guten Ausbeuten zu den (Isothiocyanat)-bis(phosphan)palladium(0)-Komplexen **1–5**.



Die farblosen Verbindungen **1–5** sind in Festsubstanz unter Inertgasatmosphäre einige Tage haltbar, mit Ausnahme des Methylisothiocyanat-Komplexes **2**, der bereits

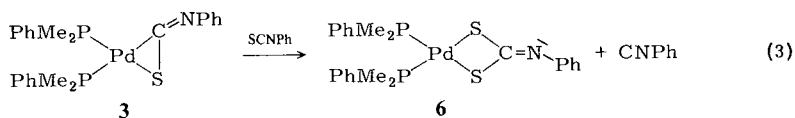
nach 12 Stunden erste Zersetzungsspuren aufweist. Die Stabilität in Lösung (CH_2Cl_2 oder Aceton) nimmt in der Reihenfolge $1 > 3 \gg 4 > 2 > 5$ ab, wobei die letzten 3 Verbindungen maximal 15–20 Minuten unzerstört vorliegen. Weitaus am stabilsten ist der Trimethylphosphan-Komplex **1**, der – wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennen läßt – auch nach 12 Stunden noch völlig unverändert ist.

Ansonsten sind die $^1\text{H-NMR}$ - ebenso wie die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **1–5** wenig aussagekräftig. Die letzten zeigen jeweils nur ein Signal (siehe Tab. 1), das teilweise deutlich verbreitert ist. Es liegt hier somit eine analoge Situation wie bei den Verbindungen $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ vor¹¹⁾, deren $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren auch nur ein verbreitertes Signal aufweisen, d. h. daß die Nichtäquivalenz der beiden Phosphan-Liganden (die *trans* zu einem C- oder zu einem S-Atom stehen) wegen der sehr geringen Differenz der chemischen Verschiebung in den NMR-Spektren nicht zum Ausdruck kommt.

Mehr Aufschluß über die Koordination der Isothiocyanat-Liganden in den Komplexen **1–5** geben die IR-Spektren. In diesen findet man für $\text{R}' = \text{Me}$ und Ph stets eine starke Bande zwischen 1650 und 1640 cm^{-1} (Tab. 2) sowie für $\text{R}' = \text{Ph}$ drei zusätzliche Schwingungen bei etwa 1620 , 1585 und 1490 cm^{-1} . Durch den Vergleich dieser Werte mit den IR-Daten bekannter Isothiocyanat-Metallkomplexe^{12–15)} ist nahe gelegt, daß in **1–5** ein $\text{M} \equiv \text{S} \equiv \text{C} = \text{NR}$ -Dreiring vorliegt, d. h. die Bindung des Isothiocyanats über C und S erfolgt.

Eine Umwandlung von **1** oder **3** in ein entsprechendes Palladiumthiocarbonyl ist nicht gelungen. Es war beabsichtigt, zunächst das Iminostickstoffatom zu methylieren und danach das erwartete Kation mit H^- umzusetzen, wobei PhNHMe eliminiert werden sollte. Bereits bei der Methylierung trat jedoch rasche Zersetzung ein, so daß über die Überführung eines $\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNMePh})^+$ -Kations in eine $\text{Pd} - \text{CS}$ -Verbindung nichts ausgesagt werden kann. Es gelang ebenfalls nicht, **1** oder **3** durch Umsetzung mit einem Phosphan in einen Palladiumisonitril-Komplex überzuführen. Damit unterscheidet sich die Reaktion der Verbindungen $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNR}')$ sehr deutlich von derjenigen der Cobaltkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-SCNR}')$, die mit Phosphanen sehr rasch zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PR}_3)\text{CNR}'$ reagieren⁶⁾.

Erfolgreich verlief die Reaktion von **3** mit Phenylisothiocyanat nach Gl. (3) zu dem Dithiocarbamat-Komplex **6**, der auch direkt aus $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ und überschüssigem PhNCS zugänglich ist.



6 ist im Gegensatz zu **3** und den anderen $\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNR}')$ -Verbindungen völlig luftstabil und in CH_2Cl_2 -Lösung über Tage unzerstört haltbar. Die IR- und NMR-Daten von **6** (die sich von denen des Komplexes **3** charakteristisch unterscheiden) sind in Tab. 1 und 2 mit angegeben. Es fällt dabei auf, daß im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** die Methylprotonen ein virtuelles Triplett ergeben, was auf ein spiegelsymmetrisches $\text{X}_6\text{AA}'\text{X}'_6$ -Spinsystem hinweist. Da aufgrund der Kristallstrukturanalyse von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNCOC}_2\text{Et})$ ¹⁴⁾ anzunehmen ist, daß auch in dem Komplex **6** eine planare Koordination der Phosphor- und Schwefelatome am Palladium vorliegt, könnte die Äquivalenz der PMe_2Ph -Liganden im NMR-Spektrum mit einem raschen „Umklappen“ der Phenylgruppe am Imino-

stickstoff erklärt werden. Die Erniedrigung der Aktivierungsbarriere für dieses Umklappen ist möglicherweise auf eine Schwächung der C = N-Bindung durch die Koordination der beiden Schwefelatome an das Palladium zurückzuführen.

Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **1**–**4** und **6** (^1H : in CH_2Cl_2 , chemische Verschiebung δ in ppm gegen TMS int.; ^{31}P : 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 in Hz)

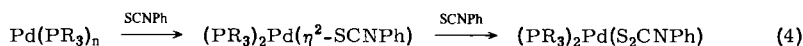
Komplex	$\delta(\text{PR}_3)$	^1H $J(\text{PH})$	$\delta(\text{NR}')$	^{31}P δ
1	1.48 (d)	7.6	7.37 (m)	-23.16 (s, br)
2	1.55 (d) 7.35 (m)	7.0	3.32 (s)	-12.2 (s, br)
3	1.62 (d) 7.38 (m) ^{a)}	7.0	7.38 (m) ^{a)}	-11.2 (s, br)
4	1.71 (d) 7.28 (m) ^{a)}	4.4	7.28 (m) ^{a)}	0.45 (s)
6	1.47 (vt) ^{b)} 7.25 (m) ^{a)}		7.25 (m) ^{a)}	-7.64 (s)

^{a)} Signale der Phenylprotonen von PR_3 und R' überlappen. – ^{b)} $N = 9.0$ Hz.

Tab. 2. IR-Daten der Komplexe **1**–**6**, in Nujol (Angaben in cm^{-1})

Komplex	ν_{CN}	Phenyl-Schwingungen von SCNPh		
1	1640	1610	1585	1490
2	1645			
3	1650	1630	1585	1490
4	1640	1620	1580	1485
5	1645	1625	1580	1490
6	1550			

Die Bildung eines Dithiocarbamat-Liganden S_2CNR bei Reaktionen von Phosphan-Metallkomplexen mit SCNR ist nicht neu und z. B. auch bei Umsetzungen von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ mit Isothiocyanaten beobachtet worden³⁾. Die von uns am Beispiel von $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$ und $n = 4$ realisierte Reaktionsfolge (4) ist Ausdruck eines bei Hetero-

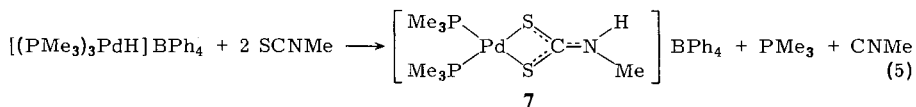


allinen $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ häufig anzutreffenden Synthesepinzips, das die an einem Übergangsmetall templatartig erfolgende Disproportionierung des Heteroallens zu X_2CY und CY beinhaltet. In der vorstehenden Arbeit¹⁾ haben wir gezeigt (und dort auf weitere Literaturangaben verwiesen), daß auch bei den Umsetzungen von $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ mit COS eine ganz analoge Templatsynthese stattfindet. Warum die Komplexe $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNPh})$ stabil und die (postulierten) Zwischenverbindungen $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-COS})$ instabil sind, ist schwer zu entscheiden. Es könnte sein, daß der Unterschied kinetisch bedingt ist, d. h. daß die Reaktion von $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-COS})$ mit COS zu $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CO})$ eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie als die Reaktion von $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNR}')$ mit SCNR' zu $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNR}')$ besitzt.

2. Reaktion von $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdH}]^+$ mit Methylisothiocyanat

Aus unseren Untersuchungen zur Insertion von CS_2 in die Metall-Ligand-Bindungen von Palladium(II)-Komplexen des Typs *trans*- $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\text{R})\text{X}$ und $[(\text{PR}_3)_3\text{PdR}]^+$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{COCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) hatten wir gelernt, daß das Hydridometall-Kation $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdH}]^+$ mit CS_2 zu $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CHPMe}_3)]^+$ reagiert¹⁶. Mit COS findet wahrscheinlich eine analoge Umsetzung statt, doch ist das primär nach COS-Einschiebung gebildete Kation $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{SOCHPMe}_3)]^+$ in Lösung nicht stabil und zerfällt zu $(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CO})^{1)}$ und $[(\text{PMe}_3)_6\text{Pd}_3(\eta\text{-S})_2]^{2+17)}$. Da – wie oben erwähnt – COS und Isothiocyanate sich gegenüber (Phosphan)palladium(0)-Verbindungen ähnlich verhalten, interessierte es uns, ob diese Ähnlichkeit auch in bezug auf die Insertion in die Pd–H-Bindung von $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdH}]^+$ existiert.

Die Reaktion von $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdH}]\text{BPh}_4$ ⁹⁾ mit überschüssigem SCNMe in Aceton führt zu einem blaßgelben, luftstabilen Feststoff, dessen Elementaranalyse und spektroskopische Eigenschaften der Zusammensetzung $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNHMe})]\text{BPh}_4$ (**7**) entsprechen. Offensichtlich hat sich ein Dithiocarbamat-Ligand gebildet, d. h. daß ähnlich wie bei der Umsetzung von $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ mit überschüssigem SCNPh ein Schwefelatom von einem Methylisothiocyanat auf ein zweites Molekül SCNMe (vermutlich in der Koordinationssphäre des Metalls) übertragen worden ist [Gl. (5)].



Im ¹H-NMR-Spektrum von **7** beobachtet man neben dem Signal für die NCH_3 -Protonen eine zweite Signalgruppe für die Trimethylphosphan-Protonen, die sich als XY-Teil eines stark gekoppelten X_9ABY_9 -Systems interpretieren läßt. Dies weist darauf hin, daß die beiden PMe_3 -Liganden chemisch nicht mehr äquivalent sind, was bedeutet, daß die freie Drehbarkeit der NHMe -Gruppe um die C–N-Bindung des Dithiocarbamats eingeschränkt ist. Eine ähnliche Situation liegt auch bei anderen Dithiocarbamat-Komplexen vor¹⁸⁾. Für die vorgeschlagene Konstitution spricht auch das IR-Spektrum, in dem eine bei 1535 cm^{-1} auftretende Bande typisch für eine $\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}'_2)$ -Gruppierung ist^{19,20)}.

Die Bildung von **7** verdient insofern Beachtung, als zwar Dithiocarbamat-Metallkomplexe in größerer Zahl bekannt sind¹⁸⁾, unseres Wissens jedoch ihre Synthese noch in keinem Fall ausgehend von einem Isothiocyanat beschrieben worden ist. Die üblichen Darstellungsmethoden beinhalten entweder die direkte Umsetzung einer Übergangsmetallverbindung mit einem Alkalimetaldithiocarbamat²¹⁾ oder die Insertion von CS_2 in eine Metall-Amid- bzw. Metall-Carbamoyl-Bindung^{22,23)}. Wir sind im Moment darum bemüht, die Frage zu beantworten, ob auch bei den Insertionsreaktionen anderer, aus Metallbasen gebildeter Hydridokationen (wie z. B. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$ ²⁴⁾, $[\text{C}_5\text{Me}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_3]^+$ ²⁵⁾, $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{L})\text{PMe}_3]^+$ ²⁶⁾, etc.) und Isothiocyanaten wiederum Dithiocarbamat-Komplexe entstehen.

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 Dr. *W. Buchner* sind wir für wertvolle Diskussionen, Herrn *C. P. Kneis* für die ^{31}P -NMR-Messungen sowie Fräulein *R. Schedl*, Frau *E. Ullrich* und Frau *M. Rothenburger* für die Durchführungen von Elementaranalysen zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Ausgangskomplexe $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$, $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$ und $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_2$ wurden wie in Lit.¹⁾ erwähnt dargestellt. – NMR: Varian T 60 und XL 100. – IR: Perkin-Elmer 283.

Tab. 3. Analytische Daten und Ausbeute für die Verbindungen 1–7

Komplex	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Pd	S
1 $(\eta^2\text{-Phenylisothiocyanat-}C,S)\text{bis}(\text{trimethylphosphan})\text{palladium}(0)$	82	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NP}_2\text{PdS}$ (393.7)	Ber. 39.66 Gef. 40.40	5.89 6.08	3.56 3.53		
2 $\text{Bis}(\text{dimethylphenylphosphan})(\eta^2\text{-methylisothiocyanat-}C,S)\text{-palladium}(0)$	60	$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NP}_2\text{PdS}$ (455.8)	Ber. 47.43 Gef. 46.86	5.25 5.68	3.07 2.56		
3 $\text{Bis}(\text{dimethylphenylphosphan})(\eta^2\text{-phenylisothiocyanat-}C,S)\text{-palladium}(0)$	91	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NP}_2\text{PdS}$ (517.9)	Ber. 53.34 Gef. 53.73	5.25 5.56	2.70 2.64		
4 $\text{Bis}(\text{methylidiphenylphosphan})(\eta^2\text{-phenylisothiocyanat-}C,S)\text{-palladium}(0)$	95	$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NP}_2\text{PdS}$ (642.0)	Ber. 61.74 Gef. 60.86	4.87 4.95	2.18 1.92		
5 $(\eta^2\text{-Phenylisothiocyanat-}C,S)\text{bis}(\text{triisopropylphosphan})\text{palladium}(0)$	68	$\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{NP}_2\text{PdS}$ (562.1)	Ber. 53.42 Gef. 53.68	8.43 8.85	2.49 1.97	18.93 18.72	5.70 5.62
6 $\text{Bis}(\text{dimethylphenylphosphan})(\text{phenyldithiocarbimato-}S,S')\text{-palladium(II)}$	73	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NP}_2\text{PdS}_2$ (550.0)	Ber. 50.23 Gef. 49.63	4.95 5.28	2.55 2.33		
7 $(\text{Methylidithiocarbimato-}S,S')\text{bis}(\text{trimethylphosphan})\text{palladium(II)-tetraphenylborat}$	92	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{NBP}_2\text{PdS}_2$ (684.0)	Ber. 56.19 Gef. 55.60	6.19 6.48	2.05 2.03	15.56 15.75	9.37 9.21

Darstellung der Isothiocyanat-Komplexe $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-SCNR}') (1-5)$: Eine Lösung von 1.0 mmol $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ in 15–20 ml Hexan wird bei Raumtemp. mit der genau stöchiometrischen Menge SCNR' versetzt. Von dem augenblicklich entstehenden farblosen Niederschlag wird die überstehende Lösung nach 15 min Rühren dekantiert, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Falls das Produkt zunächst harzartig anfällt, wird es nach dem Trocknen nochmals mit Hexan versetzt und durch vorsichtiges Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand die Kristallisation herbeigeführt. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 3.

Darstellung von $(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pd}(S_2\text{CNPh}) (6)$

a) Zu einer Lösung von 300 mg **3** (0.58 mmol) in 15 ml Benzol gibt man einen Überschuss (ca. 3 mmol) SCNPh . Nach 1 h Rühren wird die Lösung i. Vak. auf ca. $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volu-

mens eingengt und mit Hexan versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Durch IR-Spektrenvergleich läßt sich zeigen, daß das gleiche Produkt wie nach b) entstanden ist.

b) Eine Lösung von 476 mg $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ (0.72 mmol) in 10 ml Benzol wird mit einem etwa 10fachen Überschuß SCNPh versetzt, worauf eine deutliche Aufhellung der Lösung eintritt. Nach 3 h Röhren wird das Solvens i. Vak. entfernt und das verbleibende gelbe Öl durch Zugabe von Ether und vorsichtiges Reiben an der Gefäßwand zur Kristallisation gebracht. Der Feststoff wird mit Ether gewaschen und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ umkristallisiert. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 3.

Darstellung von $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNHMe})]\text{BPh}_4$ (7): Eine Lösung von 500 mg $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdH}]\text{BPh}_4$ ⁹⁾ (0.76 mmol) in 10 ml Aceton wird mit einem etwa 5fachen Überschuß SCNMe versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. auf ca. $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens wird durch Zugabe von Ether ein blaßgelber Niederschlag gefällt, der aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 3. – IR (in Nujol): $\nu_{\text{NH}} = 3260$, $\nu_{\text{CN}} = 1535 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (in CD_3NO_2): $\delta = 1.63$ (siehe Text), PMe_3 ; 3.20 (s), NMe ; 7.09 (m), BPh_4 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -11.27$ (s, br).

- 1) VI. Mittel.: H. Werner, W. Bertleff, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, Chem. Ber. **115**, 1004 (1982), vorstehend.
- 2) H. L. M. van Gaal und J. P. J. Verlaan, J. Organomet. Chem. **133**, 93 (1977); D. H. M. W. Thewissen und H. L. M. van Gaal, ebenda **172**, 69 (1979).
- 3) R. O. Harris, J. Powell, A. Walker und P. V. Yanoff, J. Organomet. Chem. **141**, 217 (1977).
- 4) H. Hoberg und J. Korff, J. Organomet. Chem. **150**, C 20 (1978).
- 5) H. Werner, Pure Appl. Chem., im Druck.
- 6) H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, J. Organomet. Chem. **209**, 197 (1981).
- 7) B. Heiser, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 8) A. Spencer und H. Werner, J. Organomet. Chem. **171**, 219 (1979).
- 9) H. Werner und W. Bertleff, J. Chem. Res. (S) **1978**, 201; (M) **1978**, 2720.
- 10) W. Beck, W. Rieber, S. Cenini, F. Porta und G. La Monica, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 298.
- 11) W. Bertleff, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.
- 12) M. C. Baird und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1967**, 865.
- 13) F. L. Bowden, R. Giles und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 578.
- 14) J. Ahmed, K. Itoh, I. Matsuda, F. Ueda, Y. Ishii und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **16**, 620 (1977).
- 15) S. R. Finimore, R. Goddard, S. D. Killops, S. A. R. Knox und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1247.
- 16) H. Werner und W. Bertleff, Chem. Ber. **113**, 267 (1980).
- 17) H. Werner, W. Bertleff und U. Schubert, Inorg. Chim. Acta **43**, 199 (1980).
- 18) J. J. Steggerda, J. A. Cras und J. Willemse, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **100**, 41 (1981).
- 19) J. A. McCleverty und N. J. Morrison, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 541.
- 20) H. L. M. van Gaal, J. W. Diesveld, F. W. Pijpers und J. G. M. van der Linden, Inorg. Chem. **18**, 3251 (1979).
- 21) M. Daneshi und T. Bluhm, Monatsh. Chem. **111**, 483 (1980), und dort angegebene Literatur.
- 22) M. F. Lappert und A. R. Sanger, J. Chem. Soc. A **1971**, 1314.
- 23) L. Busetto, A. Palazzi und V. Foliadis, Inorg. Chim. Acta **40**, 147 (1980).
- 24) H. Werner und R. Feser, Angew. Chem. **91**, 171 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 157 (1979).
- 25) H. Werner und B. Klingert, J. Organomet. Chem. **218**, 395 (1981).
- 26) H. Werner und R. Werner, J. Organomet. Chem. **194**, C 7 (1980).

[255/81]