

Chem. Ber. 119, 2731–2747 (1986)

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXVII<sup>1)</sup>**Palladium- und Platinkomplexe mit Chalkogenphosphorsäurediamid-Derivaten als Liganden**Otto J. Scherer\*, Klaus Forstinger, Jürgen Kaub<sup>†)</sup> und William S. Sheldrick<sup>†)</sup>Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 24. März 1986

$RR'NP(X)=NR$  (1),  $R = tBu$ ,  $R' = SiMe_3$ ;  $X = S, Se$ , addiert Wasser unter Bildung von  $(RHN)_2P(X)OR'$  (2), das seinerseits mit NaOH in die Salze  $Na[XOP(NHR)_2]$  (3) übergeführt werden kann.  $(Ph_3P)_2MO_2$  und 2 bzw.  $(Ph_3P)_2MCl_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) und 3 ergeben  $cis-[(Ph_3P)_2M\{XP(O)(NHR)_2\}_2]$  (4) und  $[(Ph_3P)\{(RHN)_2P(O)X\}MXP(O)(NHR)NHR]$  (5). Die Umsetzung von 3 mit  $trans-[(CH_3CN)_2PdCl_2]$  (6) führt zu den Palladium-Mehrkernkomplexen  $(PdL_2)_n$ ,  $L = SP(O)(NHR)_2$ , 7 ( $n = 3$ ), 8 ( $n = 2$ ). 5 ( $M = Pt, X = S, Se$ ) und 7 wurden zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXVII<sup>1)</sup>**Palladium and Platinum Complexes with Diamidochalkogenophosphoric Acid Derivatives as Ligands**

$RR'NP(X)=NR$  (1),  $R = tBu$ ,  $R' = SiMe_3$ ;  $X = S, Se$ , adds water with formation of  $(RHN)_2P(X)OR'$  (2). 2 and NaOH afford the salts  $Na[XOP(NHR)_2]$  (3).  $(Ph_3P)_2MO_2$  and 2 as well as  $(Ph_3P)_2MCl_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) and 3 react with formation of  $cis-[(Ph_3P)_2M\{XP(O)(NHR)_2\}_2]$  (4) and  $[(Ph_3P)\{(RHN)_2P(O)X\}MXP(O)(NHR)NHR]$  (5). The interaction of 3 with  $trans-[(CH_3CN)_2PdCl_2]$  (6) gives the multinuclear palladium complexes  $(PdL_2)_n$ ,  $L = SP(O)(NHR)_2$ , 7 ( $n = 3$ ), 8 ( $n = 2$ ). 5 ( $M = Pt, X = S, Se$ ) and 7 have been characterized additionally by an X-ray structure analysis.

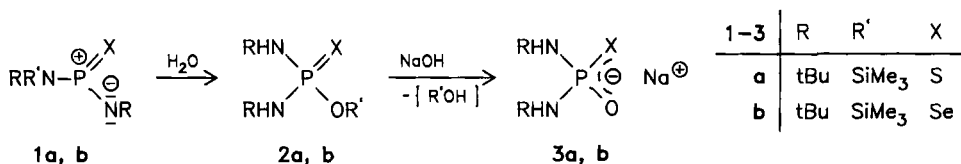
Die Ligandeneigenschaften der verzerrt tetraedrisch gebauten Anionen  $RR'P(X)Y^-$  ( $R = R' = z. B. Alkyl, Aryl, O-Alkyl$ ;  $X = O, S, Se$ ;  $Y = O, S, Se$ ) sind eingehend untersucht<sup>2)</sup>. Chalkogenphosphorsäurediamid-Derivate lassen sich nach den verschiedensten Methoden<sup>3)</sup> synthetisieren. Eine neue Syntheseveriante<sup>4)</sup> bedient sich der Umsetzung von Methanol mit den Iminochalkogenphosphoranen  $RR'N-P(X)=NR$  (1),  $R = tBu$ ,  $R' = SiMe_3$ ;  $X = S, Se$ .

 **$(tBuHN)_2P(X)OSiMe_3$  (2) und  $[(tBuHN)_2POX]Na$  (3);  $X = S, Se$** 

Die  $\sigma^3, \lambda^4(\lambda^5)$ -Phosphorverbindungen 1 (neueste theoretische Untersuchungen<sup>5)</sup> zeigen, daß derartige Moleküle mit dreifach koordiniertem Phosphoratom am

†) Röntgenstrukturanalyse.

besten durch die „Ylid“-Grenzstruktur **1** beschrieben werden) addieren Wasser unter nahezu quantitativer Bildung der symmetrisch substituierten Bis(*tert*-butylamido)chalkogenphosphorsäure-*O*-(trimethylsilylester) **2**.



**2** bildet farblose, sublimierbare Kristalle, die im Falle von **2a** einen an Hexamethyldisilathian (möglicherweise Spuren Verunreinigungen) erinnernden, unangenehmen Geruch aufweisen. Die hydrolyseempfindlichen Verbindungen sind in Dichlormethan und Chloroform sehr gut, in Ether und Pentan mäßig löslich. Ihre NMR-Daten können Tab. 1 entnommen werden.

In Acetonitril fein suspendiertes, trockenes NaOH spaltet unter Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>-Bildung (entstanden nach: 2 Me<sub>3</sub>SiOH → (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O) in nahezu quantitativer Ausbeute die O–Si-Bindung von **2** unter Bildung der farblosen (**3b** ist gelegentlich durch Spuren roten Selen schwach rosa), hydrolyseempfindlichen Natriumsalze **3**, die ihrerseits in halogenierten Kohlenwasserstoffen, Tetrahydrofuran und Aceton sehr gut, in Acetonitril und Ether mäßig löslich sind.

Im Falle der Selenverbindungen **2b**, **3b** stützen die <sup>1</sup>JPSe-Kopplungskonstanten (**2b**: 824, **3b**: 607 Hz, Tab. 1) die angegebenen Strukturen. Beim Übergang von **1b** (<sup>1</sup>JPSe = 960 Hz<sup>6)</sup>) nach **3b** verkleinert sich die <sup>1</sup>JPSe-Kopplungskonstante um 353 Hz; ein zu erwartender Trend<sup>7)</sup>. Die Kristallstrukturanalyse<sup>8)</sup> von **2a** (wegen Zwillingsbildung ließ sie sich nur bis zu einem *R*-Wert von ca. 0.14 verfeinern) beweist zweifelsfrei die P–O–SiMe<sub>3</sub>-Gruppierung und schließt somit die bei **2** prinzipiell diskutierbare Isomerenform mit P=O-Bindung aus.

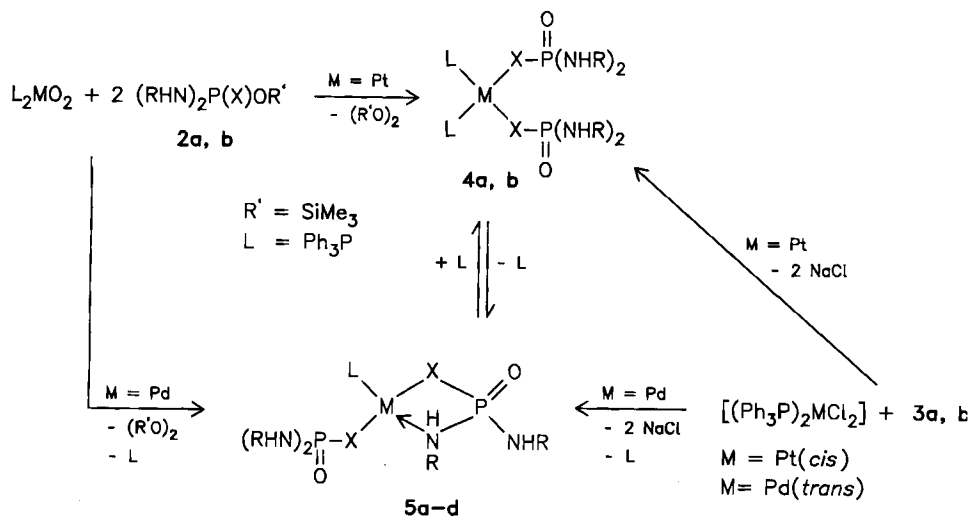
### Vierringchelatkomplexe

**[(Ph<sub>3</sub>P){(tBuHN)<sub>2</sub>P(O)X}MXP(O)(NHtBu)NHtBu] (5) (M = Pd, Pt; X = S, Se)**

Edukte für ihre Darstellung sind neben **2** und **3** die O<sub>2</sub>-Komplexe L<sub>2</sub>MO<sub>2</sub> sowie *trans*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] bzw. *cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>].

Die mit Pentan ausgefällten Platinkomplexe **4a, b** sind an der Luft handhabbare gelbe (**4a**) bzw. orangefarbene (**4b**) Pulver, die in Dichlormethan sehr gut, in Benzol, Toluol, Acetonitril gut löslich sind. In Lösung liegen sie mit den Chelatkomplexen **5a, b** im Gleichgewicht vor. Rührt man eine Lösung von **4a, b** in Benzol oder Toluol mit S<sub>8</sub> (3% Überschuß) 24 h bei Raumtemperatur, dann läßt sich unter Oxidation des Ph<sub>3</sub>P (= L) zum Ph<sub>3</sub>PS (weniger koordinationsfähig) das Gleichgewicht quantitativ auf die Seite von **5a, b** verschieben. Die Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdO<sub>2</sub> mit **2a, b** (ca. 10% Ph<sub>3</sub>PO – entstanden durch (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdO<sub>2</sub>-katalysierte Oxidation<sup>9)</sup> von Ph<sub>3</sub>P – als Nebenprodukt) sowie die Reaktion der Natriumsalze **3a, b** mit *trans*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] führen ohne NMR-spektroskopisch nachweisbare Zwischenprodukte direkt zu **5c, d** und Ph<sub>3</sub>P, das – ohne vorher-

gehende Oxidation mit Schwefel – säulenchromatographisch abgetrennt werden kann. **5a–d** bilden orangerote, wenig luftempfindliche Kristalle, die in Toluol, Benzol und Dichlormethan sehr gut, in Ether und Acetonitril mäßig und in Pentan schwer löslich sind. In Lösung sind – wie auch bei den Vorstufen – die Schwefelverbindungen **5a, c** thermisch wesentlich stabiler als die Selenanaloga **5b, d**.



R = tBu	4a	4b	5a	5b	5c	5d
M	Pt	Pt	Pt	Pt	Pd	Pd
X	S	Se	S	Se	S	Se

### NMR-Spektren

Die NMR-spektroskopischen Daten der Substanzklassen 2–5 sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Existenz zweier NHtBu-Gruppen bei **2** ergibt sich aus der Triplettaufspaltung im  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum und dem Integrationsverhältnis (NH: NtBu  $\approx$  1:9) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Natriumsalze **3** sind gegenüber den Edukten **2** geringfügig hochfeldverschoben (z. B. **3b**:  $\delta = 33,8$ , **2b**:  $\delta = 42,6$ ). Eine Bindungsordnung  $< 2$ ,  $> 1$  (vgl. dazu die Untersuchungen an Selenophosphaten<sup>7)</sup>) ergibt sich für **3b** anhand der  $^1J^{31}\text{P}^{77}\text{Se}$ -Kopplungskonstante, welche mit 607 Hz um 217 Hz kleiner als die von **2b** (Tab. 1) ist. Die Entstehung hochviskoser Lösungen, eine Signalverbreiterung der Amidprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowie die Verschiebung der NH-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen (z. B. **2b**:  $\nu(\text{NH})$  3420 (w), **3b**: 3320 (br)  $\text{cm}^{-1}$ ) werden versuchsweise auf die Assoziation von **3a, b** zu höher aggregierten Systemen mit  $\text{NH}\cdots\text{O}$ - bzw.  $\text{NH}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt ( $\text{NH}_4^+[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$  vernetzt dreidimensional über  $\text{NH}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrücken<sup>10)</sup>).

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe (tBuHN)<sub>2</sub>P(X)OSiMe<sub>3</sub> (2), Na[XOP(NHtBu)<sub>2</sub>] (3), cis-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt{XP(O)(NHtBu)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (4) und [(Ph<sub>3</sub>P){(tBuHN)<sub>2</sub>P(O)X}MXP(O)(NHtBu)NHtBu] (5);  $\delta$ : in ppm,  $J$  in Hz

Nr.	X	M	$^1\text{H-NMR}^a)$		$\delta$ NH	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^a)$		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^a)$	
			$\delta$ CH <sub>3</sub> C	$\delta$ CH <sub>3</sub> C		$\delta$ CH <sub>3</sub> Si	$\delta$ CH <sub>3</sub> C	$\delta$ CH <sub>3</sub> C	$\delta$ P
2a	S		0.54 (s)	1.32 (d) <sup>4</sup> JPH 0.7	2.56 (d) <sup>2</sup> JPH 10	1.45 (s)	31.4 (s)	52.1 (s)	53.2 (s)
2b	Se		0.45 (s)	1.43 (s)	2.65 (d) <sup>2</sup> JPH 12	2.00 (s)	32.1 (s)	53.4 (s)	42.6 (s) <sup>1</sup> JPSe 824
3a	S			1.42 (s)	3.1 (br) <sup>b)</sup>		31.0 (s)	53.0 (s)	49.1 (s)
3b	Se			1.40 (s)	3.2 (d) <sup>2</sup> JPH 7		33.2 (s)	51.4 (s)	33.8 (s) <sup>b)</sup> <sup>1</sup> JPSe 607
4a <sup>c,h)</sup>	S			1.58 (s)	3.70 (d) <sup>2</sup> JPH 6		31.8 (d) <sup>3</sup> JPC 4	51.8 (s)	18.7 (PPH <sub>3</sub> , AA'-Teil eines AA'MMX-Spinsky-stems), <sup>1</sup> JPtP 3196; 28.8 (MM'-Teil), <sup>2</sup> JPtP 43
4b <sup>c,h)</sup>	Se			1.30 (s)	3.70 (d) <sup>2</sup> JPH 11		31.2 (s)	50.4 (s)	15.4 (PPH <sub>3</sub> , AA'-Teil), <sup>1</sup> JPtP 3185; 17.7 (MM'-Teil), <sup>2</sup> JPtP 47, <sup>1</sup> JPSe 465
5a <sup>c,h)</sup>	S	Pt		1.40 (s) <sup>a,HT)</sup> 1.00 (s) <sup>a,TT)</sup>	<sup>d)</sup> 1.85 (d), <sup>2</sup> JPH 11 2.49 (d), <sup>2</sup> JPH 8.5		<sup>e)</sup> 31.6 (s) <sup>pl)</sup> 32.1 (s) <sup>pl)</sup> 32.4 (s) <sup>pl)</sup>	<sup>e)</sup> 12.2 (d, Ph <sub>3</sub> P <sub>A</sub> /TT), <sup>1</sup> JPtP <sub>A</sub> 3864, <sup>3</sup> JP <sub>A</sub> P <sub>R</sub> 7.5; 31.2 (d, XP <sub>B</sub> O), <sup>2</sup> JPtP <sub>B</sub> 90.4, <sup>2</sup> JP <sub>B</sub> P <sub>A</sub> 8; 40.3 (s, MXPCN), <sup>2</sup> JPtP <sub>C</sub> 252 ( <sup>1</sup> <sup>2</sup> JPtXP + <sup>2</sup> JPtNPt)	
5b <sup>c,h)</sup>	Se	Pt		1.36 (s) <sup>a,HT)</sup> 1.20 (s) <sup>a,TT)</sup> 1.27 (s) 1.31 (s) 1.81 (s) <sup>b)</sup>	<sup>d)</sup> 2.12 (d), <sup>2</sup> JPH 12 2.65 (d), <sup>2</sup> JPH 10 3.88 (d), <sup>2</sup> JPH 11 8.72 (m) <sup>b)</sup> , <sup>2</sup> JPH 30		<sup>e)</sup> 30.8 (s) <sup>pl)</sup> 31.4 (s) <sup>pl)</sup>	<sup>e)</sup> 10.3 (dd), <sup>1</sup> JPtP <sub>A</sub> 3830, <sup>3</sup> JP <sub>A</sub> P <sub>B</sub> 12, <sup>3</sup> JP <sub>A</sub> P <sub>C</sub> 6; 15.9 (d), <sup>2</sup> JPtP <sub>B</sub> 100, <sup>1</sup> JP <sub>B</sub> Se 480, <sup>3</sup> JP <sub>B</sub> P <sub>A</sub> 12, <sup>2</sup> JPtP <sub>C</sub> 279, <sup>1</sup> JPSe 430, <sup>3</sup> JP <sub>C</sub> P <sub>A</sub> 6	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	X	M	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup>		δ NH	<sup>13</sup> C( <sup>1</sup> H)-NMR <sup>a)</sup>		<sup>31</sup> P( <sup>1</sup> H)-NMR <sup>a)</sup>	
			δ CH <sub>3</sub> Si	δ CH <sub>3</sub> C		δ CH <sub>3</sub> Si	δ CH <sub>3</sub> C	δ P	δ P
5c <sup>o)</sup>	S	Pd	1.39 (s) <sup>a,HT</sup>	32.4 (d) <sup>HT</sup>	2.5–4.3 (br)	32.4 (d) <sup>HT</sup>	53.8 (s) <sup>b)</sup>	35.3 (d, Ph <sub>3</sub> P <sub>A</sub> /TT), <sup>3</sup> J <sub>P<sub>A</sub>P<sub>B</sub></sub> 5.2; 33.6 (d), <sup>3</sup> J <sub>P<sub>A</sub>P<sub>A</sub></sub>	
			1.00 (s) <sup>a,TT</sup>	<sup>3</sup> J <sub>P<sub>B</sub>C</sub> 5	1.86 (d), <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> 12	54.1 (s) <sup>b)</sup>	6.2, 37.1 (s)		
			1.24 (s)	31.9 (s) <sup>b)</sup>	2.56 (d), <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> 8	54.4 (s) <sup>b)</sup>			
			1.26 (s)	32.0 (s) <sup>b)</sup>	3.56 (d), <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> 12	59.3 (s) <sup>b)</sup>			
			1.68 (s) <sup>b)</sup>		7.9 (m) <sup>b)</sup>				
5d <sup>o)</sup>	Se	Pd	1.40 (s) <sup>a,HT</sup>	31.7 (s) <sup>HT</sup>	3.5–4.5 (br)	31.7 (s) <sup>HT</sup>	53.6 (s)	35.3 (dd, Ph <sub>3</sub> P <sub>A</sub> /TT), <sup>3</sup> J <sub>P<sub>A</sub>P<sub>B</sub></sub> 12.5, <sup>3</sup> J <sub>P<sub>A</sub>P<sub>C</sub></sub> 6.1;	
			1.12 (s) <sup>a,TT</sup>	<sup>3</sup> J <sub>P<sub>B</sub>C</sub> 5	2.29 (d), <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> 12	30.8 (s) <sup>b)</sup>	22.1 (d), <sup>1</sup> J <sub>P<sub>B</sub>Se</sub> 49.5, <sup>3</sup> J <sub>P<sub>B</sub>P<sub>A</sub></sub> 12.5; 19.7 (dq), <sup>1</sup> J <sub>P<sub>C</sub>Se</sub>		
			1.18 (s)	30.9 (s) <sup>b)</sup>	2.75 (d), <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> 11	52.1 (s) <sup>b)</sup>	45.0, <sup>3</sup> J <sub>P<sub>C</sub>P<sub>A</sub></sub> 6.1		
			1.23 (s)	31.5 (s) <sup>b)</sup>	3.88 (d), <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> 11				
			1.67 (s) <sup>b)</sup>		8.14 (m) <sup>b)</sup>				

<sup>a)</sup> 2a in [D<sub>6</sub>]Benzol, 2b, 3 und 4 in CDCl<sub>3</sub> bei 293 K, 3b, <sup>31</sup>P in CH<sub>3</sub>CN(C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>O-Kapillare), 5a, b [D<sub>8</sub>]Toluol, Hochtemperatur(HT)-Spektrum, 373 K, 5c, d CDCl<sub>3</sub>, 293 K. 5a – d-Tiefemperatur(TT)-Spektrum, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5a: 238 K, 5b: 233 K, 5c, d: 193 K. – <sup>b)</sup> Breites Signal. – <sup>c)</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Signale sind nicht aufgeführt. – <sup>d)</sup> Nicht auffindbar. – <sup>e)</sup> Wegen teilweiser Zersetzung bei 373 K nicht gemessen. – <sup>f)</sup> C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (293 K). – <sup>g)</sup> 5a, b, CDCl<sub>3</sub> (233 K), 5c C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (213 K), 5d CDCl<sub>3</sub> (223 K), nicht alle geforderten Signale beobachtet, möglicherweise Signalüberlagerung (bei 5c mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). – <sup>h)</sup> <sup>195</sup>Pt(<sup>1</sup>H)-NMR-Daten (Standardfrequenz 21.4 MHz bei der Feldstärke, die der Protonenresonanz des TMS von 100 MHz entspricht), CDCl<sub>3</sub>, 4a, b: 293 K; 5a, b: 233 K. 4a: 20.7 (tt), <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> 3196, <sup>2</sup>J<sub>PtP</sub> 43, 4b: – 225.3 (tt), <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> 3185, <sup>2</sup>J<sub>PtP</sub> 47. 5a: 236 (ddd), <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> 3862, <sup>2</sup>J<sub>PtP</sub> (Chelatligand) 254, <sup>2</sup>J<sub>PtP</sub> (endständiger Ligand) 89. 5b: – 6.2 (ddd), <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> 3830, <sup>2</sup>J<sub>PtP</sub> 279, <sup>2</sup>J<sub>PtP</sub> 100. – <sup>i)</sup> Versuchsweise Zuordnung für metallkoordiniertes NHTBu.

Die bei **4** ebenfalls denkbare *trans*-Struktur läßt sich  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch (es wären zwei Triplets zu erwarten) ausschließen. Die Zuordnung der  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Gruppen zum A-Teil eines  $\text{AA}'\text{MM}'\text{X}$ -Spinsystems wird durch einen Vergleich mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_2\text{CNCMe}_3$  ( $\delta\text{P}'_{\text{A}} = 17.2$ ,  $^1\text{JPtP} = 3168$  Hz;  $\delta\text{P}_{\text{B}} = 16.7$ ,  $^1\text{JPtP} = 3205$  Hz<sup>11</sup>) erhärtet. Die  $^1\text{JPSe}$ -Kopplung von 465 Hz liegt bei **4b** im Erwartungsbereich für P–Se-Einfachbindungen<sup>7</sup>.

Die Chelatkomplexe **5** weisen dynamisches Verhalten auf. Temperaturabhängige NMR-Studien (vor allem  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR) zeigen, daß bei Raumtemperatur durch einen raschen, intramolekularen (durch Verdünnungsexperimente bewiesen) Austausch alle  $\text{NHtBu}$ -Gruppen gleich werden. Der Ringschluß des Chelatliganden bewirkt zum einen die asymmetrische Koordination des Zentralatoms sowie die Bildung eines Chiralitätszentrums am Phosphor- bzw. Stickstoffatom des  $\overline{\text{MXPN}}$ -Vierringes. Aufgrund der unterschiedlichen Umgebung der  $\text{NHtBu}$ -Reste (vgl. dazu Formelbild 5, Seite 2733) des Chelatliganden sowie der Nachbarschaft des prochiralen, endständigen  $(\text{tBuHN})_2\text{P(O)X}$ -Liganden zu beiden Chiralitätszentren findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen die zu erwartenden vier Singulets für die *tert*-Butyl- sowie NH-Protonen. Auffallend ist die starke Tieffeldverschiebung (Bereich: ca. 8–9 ppm) des metallkoordinierten NH-Signals (vgl. dazu Lit.<sup>12</sup>), das bei den Platinkomplexen **5a, b** noch zusätzlich die zu erwartende PtNH-Kopplung (**5a**: 45, **5b**: 30 Hz, Tab. 1) aufweist. Weiterhin bemerkenswert ist das Anwachsen von  $^2\text{JPtP}$  bei der Chelatringbildung (z. B. **4a**: 43, **5a**: 252 Hz); Werte, die sich nur unwesentlich von denen des  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{PR}_2)_2(\text{PPh}_3)]$ , R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>13</sup>, unterscheiden. Spektroskopische Hinweise auf die *trans*-Struktur von **5a, b** erhält man aus der Größe der  $^1\text{JPtP}$ -Kopplung, welche – wie erwartet – von 3196 bei **4a** bzw. 3185 Hz (**4b**) (S, Se in *trans*-Position zu  $\text{PPh}_3$ ) auf 3864 (**5a**) bzw. 3830 (**5b**) ansteigt, was dem geringeren *trans*-Einfluß der  $\text{NHtBu}$ - gegenüber der  $\text{XP(O)(NHtBu)}_2$ -Gruppe entspricht. Den unterschiedlichen *trans*-Einfluß von S(Se) < P veranschaulicht der Anstieg von  $^2\text{JPtP}$  (endständig) auf mehr als das doppelte (z. B. **4a**: 43, **5a**: 90.4 Hz, Tab. 1).

Die für die Platinkomplexe **5a, b** aus NMR-spektroskopischen Daten ableitbare *trans*-Struktur konnte zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse (siehe Seite 2737) bewiesen werden. Für die Palladiumkomplexe **5c, d** kann aufgrund der guten Übereinstimmung aller spektroskopischen Daten mit denen von **5a, b** eine dazu analoge Struktur vorgeschlagen werden.

### Stereochemie

Legt man die absolute Konfiguration der beiden Chiralitätszentren (Ring-N- und -P-Atom) von **5** gemäß der *Cahn*-, *Ingold*- und *Prelog*-Sequenzregel (vgl. dazu Lit.<sup>11</sup>) fest, so erkennt man zwei Enantiomerenpaare, die zueinander jeweils diastereomer sind. In Lösung wird NMR-spektroskopisch ausschließlich ein Enantiomerenpaar beobachtet. Modellbetrachtungen zeigen eine starke sterische Hinderung der *tert*-Butyl-Gruppen beim Enantiomerenpaar  $\text{P(S)N(R)/P(R)N(S)}$ ; ein Effekt, der offensichtlich ausreicht, um dessen Konzentration gegenüber den auch röntgenstrukturanalytisch gefundenen Diastereomeren mit der Konfiguration  $\text{P(R)N(R)/P(S)N(S)}$  unter die NMR-Nachweisgrenze absinken zu lassen.

**Kristall- und Molekülstruktur der Chelatkomplexe 5a und 5b<sup>\*)</sup>**

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 2, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in den Tabellen 3, 4 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur mit den zugehörigen Atomnumerierungen ist beispielhaft für **5a** in Abb. 1 aufgezeigt.

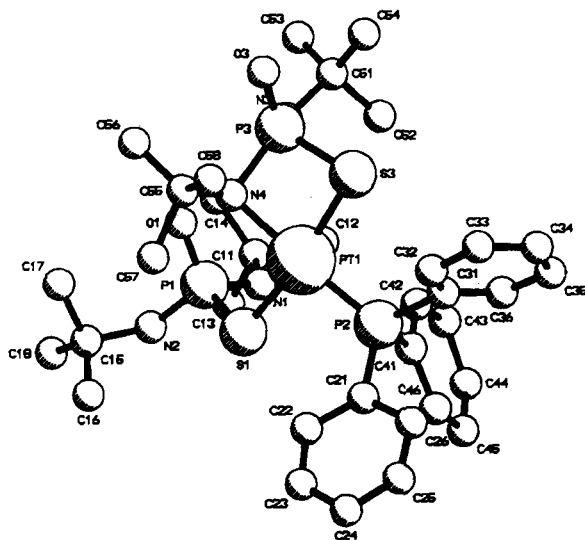


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** mit Atomnumerierung

Abb. 1 gibt die *P(R)N(R)*-Form von **5a** (**5b** ist isostrukturell dazu) wieder. Charakteristisches Strukturmerkmal sind der einzähnig endständige sowie zwei-zähnige Chalkogenphosphorsäurediamid-Ligand mit *trans*-Anordnung der S-Atome (S1/S3). Die Koordinationsumgebung am Platin (Winkelsumme **5a**: 360,4°; **5b**: 360,1°) ist erwartungsgemäß verzerrt quadratisch planar. Die Pt-Chalkogen-Abstände (Pt–S 234,1(3), 233,8(4); Pt–Se 247,4(1), 244,1(1) pm) sind in guter Übereinstimmung mit den z. B. beim Pt[S<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub><sup>14a)</sup> bzw. Pt-[Se<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>14b)</sup> gefundenen Werten. Dem geringen *trans*-Einfluß des koordinierten Stickstoffatoms (N4) entsprechend beträgt der Pt1–P2-Abstand 222,5(2) (**5a**) bzw. 223,2(3) pm (**5b**); ein nahezu übereinstimmender Wert von 222,8(6) pm wurde beim *cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtI(CH<sub>2</sub>I)]<sup>15)</sup> für Pt–P *trans* zum I-Liganden gefunden. Bei beiden Komplexen ist der P–S- bzw. P–Se-Abstand (**5a**: P3–S3 205,0(6), **5b**: P3–Se3 219,9(3) pm) im Ring geringfügig kürzer als die exoständigen Werte P1–S1 bzw. P1–Se1 (206,7(5)/222,2(3) pm); sie liegen im Erwartungsbereich (ausführliche Vergleichsabstände finden sich in Lit.<sup>16)</sup>).

<sup>\*)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51910, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von  
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{tBuHN})_2\text{P}(\text{O})\text{X}]\text{PtXP}(\text{O})(\text{NHtBu})\text{NHtBu}]$  (**5a**, X = S; **5b**: X = Se)

a) Bindungsabstände (pm)							
$\underline{\underline{5a}}$				$\underline{\underline{5b}}$			
Pt1-S1	234.1(3)	Pt1-S3	233.8(4)	Pt1-Se1	247.4(1)	Pt1-Se3	244.1(1)
Pt1-P2	222.5(2)	Pt1-N4	213.2(10)	Pt1-P2	223.2(3)	Pt1-N4	216.8(7)
P3-S3	205.0(6)	P3-N4	175.8(11)	P3-Se3	219.9(3)	P3-N4	172.7(8)
P1-S1	206.7(5)	P3-N3	166.1(11)	P1-Se1	222.2(3)	P3-N3	162.4(9)
P1-N1	166.2(11)	P1-N2	163.8(10)	P1-N1	166.0(8)	P1-N2	164.8(8)
P1-O1	149.6(9)	P3-O3	146.7(9)	P1-O1	149.3(6)	P3-O3	146.9(7)
P2-C21	182.5(14)	P2-C31	183.5(13)	P2-C21	183.6(10)	P2-C31	183.5(13)
P2-C41	183.3(11)	N1-C11	149.4(19)	P2-C41	182.2(10)	N1-C11	152.7(12)
N2-C15	149.2(17)	N3-C51	152.7(19)	N2-C15	151.2(13)	N3-C51	153.2(14)
N4-C55	153.4(16)			N4-C55	157.8(13)		
b) Bindungswinkel (°)							
$\underline{\underline{5a}}$				$\underline{\underline{5b}}$			
S1-Pt1-S3	168.5(2)	S1-Pt1-P2	91.9(1)	Se1-Pt1-Se3	169.00(4)	Se1-Pt1-P2	89.70(8)
P2-Pt1-S3	95.4(1)	S1-Pt1-N4	98.4(3)	P2-Pt1-Se3	95.17(8)	P2-Pt1-N4	97.7(2)
S3-Pt1-N4	78.3(3)	P2-Pt1-N4	173.0(3)	Se3-Pt-N4	78.1(2)	P2-Pt1-N4	173.1(2)
Pt1-S3-P3	82.5(1)	S3-P3-N4	95.5(4)	Pt1-Se3-P3	79.38(8)	Se3-P3-N4	94.9(3)
S3-P3-N3	114.3(5)	N3-P3-N4	97.9(5)	Se3-P3-N3	114.7(4)	N3-P3-N4	99.4(4)
O3-P3-N3	113.4(6)	O3-P3-N4	119.2(5)	O3-P3-N3	114.6(4)	O3-P3-N4	117.5(4)
O3-P3-S3	114.5(4)	Pt1-N4-P3	96.0(5)	O3-P3-Se3	113.5(3)	Pt1-N4-P3	98.7(4)
Pt1-N4-C55	119.4(8)	P3-N4-C55	114.3(7)	Pt1-N4-C55	120.2(6)	P3-N4-C55	115.6(6)
Pt1-S1-P1	106.1(2)	S1-P1-N1	102.9(4)	Pt1-Se1-P1	103.20(8)	Se1-P1-N1	109.1(3)
S1-P1-N2	110.2(4)	N1-P1-N2	104.7(5)	Se1-P1-N2	102.6(3)	N1-P1-N2	104.2(4)
S1-P1-C11	112.2(4)	N1-P1-C11	114.6(5)	Se1-P1-C11	111.0(3)	N1-P1-C11	113.7(4)
N2-P1-C11	111.7(5)	Pt1-P2-C21	116.9(4)	N2-P1-C11	115.4(4)	Pt1-P2-C21	114.0(3)
Pt1-P2-C31	113.9(4)	Pt1-P2-C41	113.9(4)	Pt1-P2-C31	113.6(4)	Pt1-P2-C41	117.4(4)
C21-P2-C31	102.2(6)	C21-P2-C41	104.1(6)	C21-P2-C31	105.0(4)	C21-P2-C41	105.2(4)
C31-P2-C41	104.3(5)	P1-N1-C11	126.3(9)	C31-P2-C41	99.9(4)	P1-N1-C11	129.1(6)
P1-N2-C15	130.1(8)	P3-N3-C51	123.6(9)	P1-N2-C15	125.1(7)	P3-N3-C51	122.8(8)

Erwartungsgemäß ist in beiden Fällen der P3-N4-Abstand (**5a**: 175.8(11), **5b**: 172.7(8) pm) aufgrund der zusätzlichen N→Pt-Bindung deutlich länger als die „endständigen“ Abstände P3-N3, P1-N1 und P1-N2 (**5a**: 166.1(11), 166.2(11), 163.8(10); **5b**: 162.4(9), 166.0(8), 164.8(8) pm).

Der Winkel zwischen den Ebenen Pt1S3N4/S3P3N4 und Pt1Se3N4/Se3P3N4 beträgt bei **5a** 150.6°, bei **5b** 148.7°.

### Palladium(II)-Mehrkernkomplexe mit Chalkogenphosphorsäurediamid-Liganden

Pd(SR)<sub>2</sub>-Verbindungen sind vielfach hochassozierte Komplexe<sup>17a)</sup>, Pd(SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> ist hexamer mit gefaltetem Palladium-Sechsring<sup>17b)</sup>. Aus K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] und 2-Ami-



Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10$ ) von 7 mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	B (eq. a <sup>3</sup> )
Pd1	5000	0000	4686	22(1)
S1	6934(1)	0329(1)	4888(1)	23(1)
S2	6462(1)	-0079(1)	4981(1)	25(1)
S3	8978(1)	0270(1)	4815(1)	26(1)
P1	4513(1)	-0710(1)	4385(1)	26(1)
P2	4515(5)	0504(2)	4385(2)	34(1)
P3	8287(2)	-0238(1)	4090(2)	32(1)
O1	4165(4)	-0847(1)	4111(3)	29(1)
O2	6674(4)	-0892(1)	4111(3)	47(2)
O3	5074(4)	0778(1)	5544(4)	47(2)
N1	5825(5)	-0079(1)	5287(4)	35(2)
N2	6263(5)	-0079(1)	3756(4)	30(2)
N3	8058(5)	-0231(1)	3067(4)	37(2)
N22	7434(4)	0688(1)	4695(5)	41(2)
N32	7886(5)	0731(1)	5365(5)	26(1)
N33	5799(6)	1108(2)	3336(4)	35(2)
C11	6390(7)	-1156(2)	502(6)	36(2)
C12	5020(8)	-1750(2)	435(6)	46(3)
C13	5651(7)	-0571(2)	573(4)	59(3)
C14	5207(8)	-0796(2)	3029(5)	42(2)
C15	6752(8)	-0796(2)	2602(6)	51(3)
C16	4573(8)	-0748(2)	2744(6)	58(3)
C17	6752(8)	-0748(2)	3011(6)	56(3)
C18	6752(7)	-0748(2)	6832(6)	46(3)
C19	6752(7)	-0748(2)	7093(7)	61(3)
C20	6752(7)	-0748(2)	7177(7)	64(3)
C21	8620(8)	-0259(2)	5037(8)	63(4)
C22	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C23	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C24	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C25	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C26	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C27	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C28	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C29	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C30	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C31	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C32	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C33	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C34	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C35	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C36	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C37	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)
C38	8620(8)	-0259(2)	5537(8)	86(4)

a) Alle angegebenen Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von 5b mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	B a <sup>3</sup>
Pt1	2714.1(4)	1573.7(3)	5285.0(7)	275(1)
Se1	1766(1)	2337(16)	5374(2)	475(2)
Se3	2365(1)	2772(19)	2856(4)	310(10)
P2	1664(3)	9956(2)	8274(4)	320(10)
P3	4448(3)	1504(2)	4315(5)	350(10)
O1	3275(6)	2744(5)	0340(1)	310(20)
O3	5301(7)	1524(6)	0579(1)	450(30)
N1	1942(7)	3341(6)	0241(1)	310(30)
N2	2116(8)	7309(6)	0152(1)	410(30)
N3	4825(7)	2051(5)	0639(1)	450(30)
C11	0256(1)	5933(8)	0310(2)	370(40)
C12	0136(1)	0399(1)	0386(2)	590(50)
C13	0288(1)	0399(1)	0389(2)	650(60)
C14	0188(1)	0435(1)	0205(2)	700(60)
C15	0223(1)	2401(8)	0032(2)	440(40)
C16	0221(1)	1781(9)	0032(2)	580(50)
C17	0201(1)	598(9)	0055(2)	520(50)
C18	0168(1)	0645(7)	0055(2)	520(50)
C19	0153(1)	0771(8)	0268(2)	300(40)
C22	0153(1)	0068(1)	0142(2)	640(60)
C23	0062(1)	0062(1)	0115(2)	640(60)
C24	0024(1)	0693(9)	0211(2)	580(50)
C25	0024(1)	0693(9)	0343(2)	480(40)
C26	0024(1)	0693(9)	0343(2)	480(40)
C31	1960(9)	-371(16)	0725(2)	450(40)
C32	0260(1)	10250(10)	0786(2)	640(60)
C33	0260(1)	10250(10)	0786(2)	640(60)
C34	0260(1)	10250(10)	0786(2)	640(60)
C35	0197(1)	-10730(10)	0590(2)	680(60)
C36	0197(1)	-10240(10)	0523(2)	480(50)
C41	0925(9)	1207(7)	0623(2)	300(40)
C42	0079(1)	1758(8)	0653(2)	350(40)
C43	0020(1)	1912(9)	0762(2)	350(40)
C44	0020(1)	1912(9)	0762(2)	480(50)
C45	0011(1)	0915(9)	0734(2)	480(50)
C46	0046(1)	0749(8)	0666(2)	380(40)
C51	0462(1)	1090(9)	0273(2)	510(50)
C52	0503(2)	0141(1)	0176(2)	850(70)
C53	0390(1)	0800(1)	0193(2)	490(40)
C54	0271(2)	201(9)	0661(2)	480(50)
C55	0484(1)	2300(8)	0631(2)	430(40)
C56	0342(1)	2304(8)	0677(2)	420(40)
C57	0342(1)	2304(8)	0677(2)	420(40)
C58	0438(1)	2038(8)	0783(2)	430(40)

a) Nur Pt1, Se1, Se3, P1, P2, und P3 anisotrop verfeinert. Für diese Atome sind die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren angegeben:  $B_{eq} = \frac{1}{3}(a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + ab B_{12} \cos \gamma + ac B_{13} \cos \beta + bc B_{23} \cos \alpha)$ .

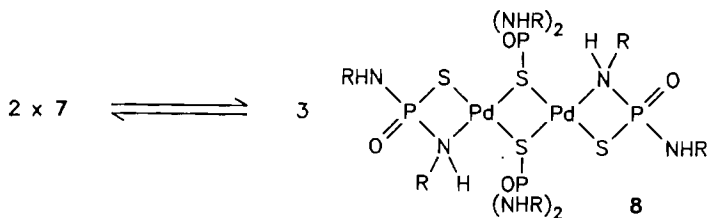
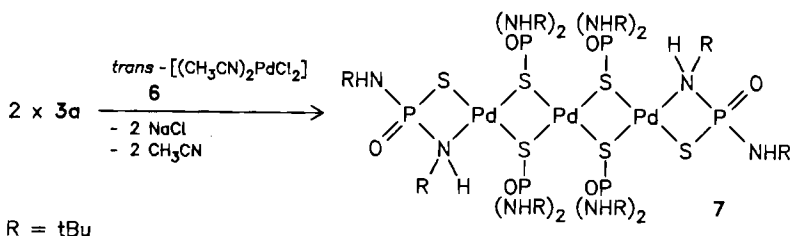
Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^3$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von 5a mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	U a <sup>3</sup>
Pt1	2267(1)	1578(1)	9799(1)	36(1)
S1	3191(2)	2342(1)	1069(1)	46(2)
S2	2594(2)	2671(2)	6295(3)	38(2)
S3	1260(2)	0852(2)	9256(2)	38(2)
C1	0554(2)	1471(2)	9813(4)	60(2)
P3	1171(6)	2056(4)	9813(10)	49(2)
N4	1691(5)	2747(3)	11656(8)	39(3)
M1	2970(16)	2271(5)	1370(16)	46(2)
C11	2741(9)	2348(6)	1498(16)	47(3)
C12	5347(11)	2770(7)	1549(15)	81(5)
C13	1897(9)	2574(7)	1454(15)	81(5)
N2	3017(6)	3317(4)	12549(9)	74(5)
C15	2904(9)	3826(6)	10999(18)	55(4)
C16	3466(11)	11878(18)	1067(7)	55(4)
C17	2030(10)	3968(10)	11078(17)	91(6)
C18	3079(10)	4335(7)	8596(11)	96(3)
C21	4251(9)	1797(6)	8731(14)	59(4)
C23	4825(8)	1934(7)	8038(11)	61(4)
C24	5214(8)	1939(7)	7490(12)	59(4)
C25	5014(9)	0987(7)	7590(14)	59(4)
C26	4434(8)	0806(6)	8274(13)	54(4)
C31	3038(7)	0287(5)	9170(12)	27(4)
C32	2597(9)	0256(6)	7531(17)	84(5)
C33	2521(10)	-0711(8)	8030(16)	84(5)
C34	2521(10)	-0711(8)	8030(16)	84(5)
C35	3099(9)	-0197(6)	9268(15)	75(5)
C36	3303(9)	-0197(6)	9836(14)	60(4)
C41	3950(7)	18450(11)	3673(15)	36(3)
C42	3579(9)	0811(6)	12468(18)	58(4)
C43	4041(10)	0675(6)	13862(16)	73(5)
C44	4522(10)	0694(6)	12008(14)	63(5)
C45	4785(9)	0788(6)	11637(14)	58(4)
C46	-0296(5)	1460(4)	9092(16)	60(3)
O3	0657(6)	1518(5)	11410(10)	60(3)
C51	0361(9)	1059(6)	12227(13)	53(4)
C52	1089(13)	0765(10)	12984(22)	119(7)
C53	0056(12)	1357(8)	11443(16)	106(7)
C54	0853(17)	2405(6)	8374(12)	46(4)
C55	0123(9)	7745(7)	8555(15)	70(5)
C56	1538(9)	2820(6)	8204(16)	62(4)
C57	0620(9)	2041(7)	7166(14)	64(5)

a) Nur Pt1, S1, P1, P2, S3 und P3 anisotrop verfeinert. Für diese Atome sind die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren angegeben:  $U_{eq} = \frac{1}{3}(\Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a^* a^* \beta_{ij} \times a_j)$ .

noethanthiol (AETH) entsteht der Dreikernkomplex  $[\text{Pd}_3(\text{AET})_4]\text{Cl}_2$ <sup>18a</sup>), dessen Nickel-Analogon ein lineares Ni-Dreikerngerüst mit kurzen Ni...Ni-Abständen aufweist<sup>18b</sup>) (vgl. dazu auch Lit.<sup>19</sup>). Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)_3(\text{S}_2\text{CSC}_2\text{H}_5)_3]$ <sup>20a</sup>) und  $[\text{Pd}(2,2'\text{-dimercaptodiethylsulfid})_2]_3$ <sup>20b</sup>) ergeben für das Metallgrundgerüst eine verzerrte Dreiecksanordnung.

Rührt man eine Suspension von *trans*- $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2]$  (**6**) in Acetonitril und 2 mol **3a**, dann bilden sich nach wenigen Stunden die Palladium-Mehrkernkomplexe **7** und **8**.



**7**, das röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde, liegt in Lösung mit dem Zweikernkomplex **8** im Gleichgewicht vor. Dieses Gleichgewichtsgemisch ist in Pentan mäßig, in Ether, Acetonitril und Toluol gut und in Dichlormethan sehr gut löslich. Beim Erwärmen in Acetonitril auf ca. 70°C beobachtet man eine kontinuierliche Farbänderung von anfangs Tiefrot nach Orange. Aus dieser Lösung kristallisiert beim langsamen Abkühlen rotes **7** aus, das – erneut in Acetonitril gelöst – wiederum das Gleichgewichtsgemisch **7/8** bildet.

Das für die Komplexe **7** und **8** gewählte Formelbild berücksichtigt weder die räumliche Anordnung der Brückenliganden noch die Konfiguration an den Chiralitätszentren (P- und koordinierte N-Atome). Die an die pyramidalen S-Atome gebundenen OP(NHR)<sub>2</sub>-Reste können sowohl *cis* als auch *trans* zueinander angeordnet sein (bei Nichtplanarität des Vierrings müssen für die *cis*-Form noch zusätzlich *syn-exo/endo*-Konformere diskutiert werden). Weiterhin denkbar wäre eine „*cis*“-Anordnung der beiden S- und N-Atome in den äußeren Vierringen von **7** und **8**. Aufgrund der vier Chiralitätszentren (2 × N- und 2 × P-Atom) ergeben sich z. B. für **8** (*trans*-Anordnung der OP(NHR)<sub>2</sub>-Reste) sechzehn mögliche Stereoisomere, die in acht Enantiomerenpaaren vorliegen (vgl. dazu die Diskussion dieser Problematik bei der Substanzklasse **5**, S. 2736).

## NMR-Spektren

Die NMR-spektroskopischen Daten der Palladium-Mehrkernkomplexe **7** und **8** sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Mehrkernkomplexe  $[\text{Pd}\{\text{SP}(\text{O})(\text{NHtBu})_2\}_2]_n$ ,  $n = 3$  (**7**),  $n = 2$  (**8**);  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz

Nr.	$\delta \text{CH}_3\text{C}$	$^1\text{H-NMR}^a)$	$\delta \text{NH}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^a)$ $\delta \text{P}$
<b>7</b>	1.27 (s), 1.28 (s), 1.43 (s)	3.09 (d)	$^2J_{\text{PH}}$ 8.1	42.5 (s)
	1.59 (s), 1.60 (s), 1.78 (s)	3.29 (d)	$^2J_{\text{PH}}$ 9.6	(Ring-P)
		3.38 (d)	$^2J_{\text{PH}}$ 12.1	26.1 (s)
		4.14 (d)	$^2J_{\text{PH}}$ 11.6	18.7 (s)
		4.72 (d)	$^2J_{\text{PH}}$ 13.7	( <i>exo</i> -P)
		6.93 (br) <sup>b)</sup>		
<b>8</b>	1.28 (s), 1.40 (s)	2.89 (d)	$^2J_{\text{PH}}$ 10.0	43.8 (s)
	1.56 (s), 1.63 (s)	3.41 (d)	$^2J_{\text{PH}}$ 11.8	(Ring-P)
		3.99 (d)	$^2J_{\text{PH}}$ 11.0	21.8 (s)
		5.26 (br) <sup>b)</sup>		( <i>exo</i> -P)

<sup>a)</sup> In  $\text{CDCl}_3$  (293 K), **7** und **8** wurden als Gleichgewichtsgemisch vermessen.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten werden nicht aufgeführt, da nur breite Signale ohne Feinaufspaltung bei  $\delta = \text{ca. } 50$  bzw.  $50$  ppm aufzufinden waren. — <sup>b)</sup>  $^2J_{\text{PH}}$  nicht aufgelöst.

Für den Dreikernkomplex **7** findet man sechs Singulets für die *tert*-Butyl-Protonen sowie fünf Dubletts und ein breites Signal (Ring-N-Atom) für die NH-Protonen; letzteres tritt wieder charakteristisch tieffeldverschoben auf. Aus der Anzahl der beobachteten Signale kann auf eine symmetrische Molekülstruktur geschlossen werden. Aufgrund der Chiralitätszentren werden die zu erwartenden  $\text{CMe}_3$ -Signale der  $\text{OP}(\text{NHR})_2$ -Reste zusätzlich verdoppelt (das gleiche gilt für die NH-Signale).

Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Studien sowie Verdünnungsexperimente beweisen das in Lösung vorliegende Gleichgewicht aus **7** und **8**. Bei geringer Konzentration (ca.  $10^{-3}$  molar bezüglich einer monomeren  $\text{PdL}_2$ -Einheit,  $\text{L} = \text{SP}(\text{O})(\text{NHR})_2$ ) und hoher Temperatur (ca.  $80^\circ\text{C}$ ) findet man ein Verhältnis von ca. 2:1 für **8**:**7**. Ein monomere Komplex  $\text{PdL}_2$  läßt sich NMR-spektroskopisch ausschließen.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des bei 293 K vermessenen Gleichgewichtsgemisches (ca. 70% **7** sowie 30% **8**) findet man zusätzlich zu den zu erwartenden fünf Signalen (Tab. 6) nochmals fünf Signale von gerade noch meßbarer Intensität (Hoch- und Tieftemperaturmessungen ergaben keine Anreicherung). Temperaturabhängige Messungen (ca.  $-60$  bis  $+60^\circ\text{C}$ ) zeigen bis auf eine Verschiebung der Gleichgewichtszusammensetzung keine Signalveränderung. Dies weist darauf hin, daß **7** und **8** in Lösung entweder in einer Diastereomerenform (vorausgesetzt, die einzelnen Diastereomeren sind NMR-spektroskopisch genügend unterscheidbar) vorliegen, oder daß Isomerisierungen zu schnell in bezug auf die NMR-Zeitskala ablaufen. Für **7** und **8** wird in Analogie zu der bei **7** im Kristall gefundenen Struktur eine „*trans*“-Stellung der Chelatliganden vorgeschlagen. Aussagen über die geometrische Anordnung der Ringsubstituenten können nicht getroffen werden.

### Kristall- und Molekülstruktur des Palladium-Dreikernkomplexes 7\*

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 7, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur mit den zugehörigen Atomnumerierungen ist in Abb. 2 aufgezeigt.

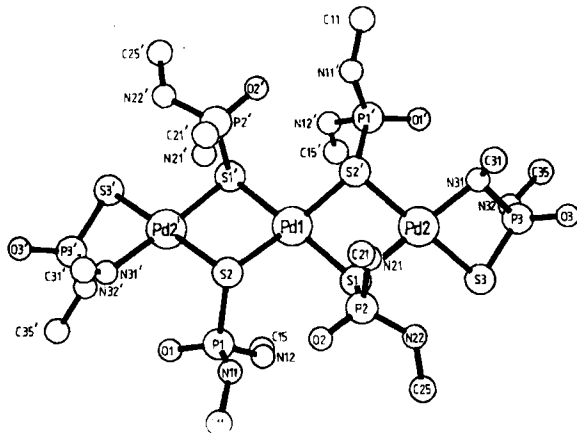


Abb. 2. Molekülstruktur von 7 mit Atomnumerierung

Der vermessene Kristall von 7 weist  $P3(S)$ ,  $N31(S)$ ,  $P3'(S)$ ,  $N31'(S)$ -Konfiguration auf. Zentrales Strukturelement ist eine nahezu lineare Pd-Dreikernkette ( $Pd2-Pd1-Pd2' = 173.2^\circ$ ) mit *trans*-ständigen Thiophosphorsäurediamid-Chelatliganden an  $Pd2(Pd2')$  sowie jeweils zwei über Schwefel die Palladiumatome ( $Pd1, Pd2, Pd2'$ ) überbrückende  $SP(O)(NHTBu)_2$ -Liganden. Während die beiden äußeren Pd-Atome ( $Pd2, Pd2'$ ) eine planare Umgebung (Winkelsumme  $360.7^\circ$ ) aufweisen, findet man für  $Pd1$  eine tetraedrische Verzerrung (dadurch ergibt sich eine verminderte sterische Wechselwirkung der an  $S1$  und  $S2$  in *trans(anti)*-Stellung befindlichen Substituenten), welche wahrscheinlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist. Der Winkel zwischen den Ebenen  $S1Pd1S2'$  und  $S2Pd1S1'$  (Ebenen 4 und 5, Tab. 7) beträgt  $32.1^\circ$ . Die beiden Vierringe  $Pd1S1Pd2S2'$  und  $Pd1S2Pd2'S1'$  sind vergleichsweise schwach abgelenkt (Winkel zwischen den Ebenen  $S1Pd2S2'$  und  $S1Pd1S2' = 166.4^\circ$ ). Beim Dimeren  $[Pd_2\{\mu-SCMe_3\}_2\{\mu_2CSCMe_3\}_2]$ <sup>20a)</sup> findet man  $131.8^\circ$  ( $Pd \cdots Pd = 316.2(1)$  pm). Der  $Pd \cdots Pd$ -Abstand ( $Pd1 \cdots Pd2$ ) von  $350.1(0)$  pm stimmt fast überein mit dem beim  $[(Ph_3P)(C_6F_5)_2S(\mu-SC_6F_5)Pd]_2$  ( $Pd \cdots Pd \approx 354$  pm, planarer  $Pd_2S_2$ -Vierring) gefundenen Wert<sup>20a)</sup>. Im Gegensatz zu den  $Pd-S$ -Abständen ( $230.1(2) - 233.7(2)$  pm) weisen die endständig-verbrückenden Thiophosphorsäurediamid- ( $P1-S2$   $213.6(2)$ ,  $P2-S1$   $213.8(3)$  pm) gegenüber den Chelat-Liganden ( $P3-S3$   $203.2(3)$  pm) deutlich längere  $P-S$ -Abstände auf.

Neben schwachen  $S \cdots S$ -Wechselwirkungen ( $S1 \cdots S2'$   $308.0$  pm) sind aufgrund der kurzen  $O2 \cdots N11$ - ( $284.0$  pm) und  $O1 \cdots N31'$ - ( $286.4$  pm) Abstände Wasser-

\* Siehe Seite 2737.

Tab. 7. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von 7

a) Bindungsabstände (pm)							
Pd1...Pd2	350.1(0)	Pd1-S1	233.7(2)	Pd2-S1	232.3(1)	Pd1-S2	232.8(2)
Pd2-S3	230.1(2)	Pd2-N31	210.2(5)	S1-P2	213.8(3)	S2-P1	213.6(2)
S3-P3	203.2(3)	P1-O1	148.0(4)	P2-O2	146.7(5)	P3-O3	146.6(5)
P1-N11	167.3(6)	P1-N12	164.6(5)	P2-N21	165.1(6)	P2-N22	166.2(6)
P3-N31	177.8(6)	P3-N32	163.8(6)	N11-C11	150.2(8)	N12-C15	152.4(9)
N21-C21	152.4(9)	N22-C25	152.4(11)	N31-C31	153.8(9)	N32-C35	152.9(9)
O2...N11	284.0 <sup>a)</sup>	O1...N31'	286.4 <sup>a)</sup>	S1...S2'	308.0 <sup>a)</sup>	a) berechnet.	

b) Bindungswinkel (°)							
S1-Pd1-S2	101.07(6)	S1-Pd2-S3	98.05(7)	S1-Pd2-N31	175.5(2)		
S3-Pd2-N31	80.1(2)	Pd1-S1-Pd2	97.38(6)	Pd1-S1-P2	109.9(1)		
Pd2-S1-P2	102.70(9)	Pd1-S2-P1	120.74(9)	Pd2-S3-P3	83.11(9)		
S2-P1-O1	110.3(2)	S2-P1-N11	97.3(2)	S2-P1-N12	109.0(2)		
O1-P1-N11	117.2(3)	O1-P1-N12	113.7(3)	N11-P1-N12	108.0(3)		
S1-P2-O2	109.8(3)	S1-P2-N21	101.9(2)	S1-P2-N22	107.0(3)		
O2-P2-N21	119.3(4)	O2-P2-N22	112.0(3)	N21-P2-N22	105.9(3)		
S3-P3-O3	119.0(2)	S3-P3-N31	96.0(2)	S3-P3-N32	107.2(2)		
O3-P3-N31	113.3(3)	O3-P3-N32	114.3(3)	N31-P3-N32	104.8(3)		
P1-N11-C11	126.0(5)	P1-N12-C15	126.4(5)	P2-N21-C21	124.4(6)		
N22-C25	125.4(5)	Pd2-N31-P3	95.6(2)	Pd2-N31-C31	117.1(4)		
P3-N31-C31	118.8(4)	P3-N32-C35	126.5(5)	S2'-Pd2-N31	100.7 <sup>a)</sup>		
S1-Pd2-S2'	82.0 <sup>a)</sup>	S1-Pd1-S2'	82.5 <sup>a)</sup>	a) berechnet.			

c) Winkel zwischen definierten Ebenen (°)

Ebene	definierende Atome			1	2	3	4
1	S3	Pd2	N31	2	24.48		
2	S3	P3	N31	3	7.24	26.01	
3	S1	Pd2	S2'	4	15.97	39.29	13.55
4	S1	Pd1	S2'	5	39.07	47.86	31.84
5	S2	Pd1	S1'				32.11

stoffbrückenbindungen vom Typ  $P-N-H \cdots O=P$  im festen Zustand diskutierbar. Wie bei **5a** und **5b** findet man auch bei **7** eine deutliche Verlängerung des P3-N31-Abstandes (177.8(6) pm, Pd-koordiniertes N-Atom) gegenüber den exocyclischen Werten (P1-N11, P1-N12, P2-N22, Mittelwert 165.8 pm). Alle weiteren Abstände und Winkel weisen keine Besonderheiten auf.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Untersuchungen (in einem Schlenk-Rohr oder Zentrifugenglas) wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt.  $^1H$ -,  $^{13}C$ { $^1H$ }-,  $^{31}P$ { $^1H$ }-,  $^{195}Pt$ { $^1H$ }- und temperaturabhängige Spektren: FT-Gerät WP 200, Firma Bruker. Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen angegeben. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin Elmer 297-Spektrometer aufgenommen. Die relativen Molmassen wurden osmometrisch bestimmt.

Ausgangsmaterialien: **1a**<sup>21)</sup>, **1b**<sup>6)</sup>,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MO}_2$ , M = Pd, Pt<sup>22)</sup>,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ , M = Pt(*cis*), Pd(*trans*)<sup>23)</sup>, **6**<sup>24)</sup>.

*Bis(tert-butylamido)thiophosphorsäure-O-trimethylsilylester (2a)*: Zu einer eisgekühlten Lösung von 5.0 g (17.96 mmol) **1a** in 30 ml Ether werden unter kräftigem Rühren portionsweise 323.2 mg (17.96 mmol) Wasser gegeben und die Lösung 20 min weitergerührt (Eisbad entfernen). Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. entfernt und der schwach gelbe, kristalline Rückstand aus Ether umkristallisiert (abkühlen bis ca.  $-20^\circ\text{C}$ , zweimal mit je 5 ml kaltem ( $-78^\circ\text{C}$ ) Pentan die Kristalle waschen und 4 h bei 0.01 Torr trocknen). Ausb. 4.8 g (16.2 mmol, 90%). Die Kristalle können auch durch Sublimation gereinigt werden.

$\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{OPSSi}$  (296.5) Ber. C 44.56 H 9.85 N 9.44

Gef. C 44.44 H 9.58 N 9.50 Molmasse 298

*Bis(tert-butylamido)selenophosphorsäure-O-trimethylsilylester (2b)*: 5.0 g (15.37 mmol) **1b**, 30 ml Ether, 276.8 mg (15.37 mmol) Wasser. Versuchsdurchführung wie bei **2a**. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ölig-kristalline Rückstand bei  $-78^\circ\text{C}$  dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und 4 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 4.6 g (13.4 mmol, 87%). Übelriechende, farblose Kristalle, die – auch unter Argon aufbewahrt – nur begrenzt haltbar sind (Zerfall unter Abscheidung von rotem Selen).

$\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{OPSeSi}$  (343.4) Ber. C 38.48 H 8.51 N 8.16

Gef. C 38.30 H 8.41 N 8.10 Molmasse 338

*Natrium-bis(tert-butylamido)chalkogenphosphat 3a(S), 3b(Se)*: Da **3a, b** auch im festen Zustand unter Argon einer merklichen Zersetzung unterliegen, wurden die Natriumsalze erst unmittelbar vor Gebrauch hergestellt (max. 5% Verunreinigung (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle)).

Zu einer Suspension von 60 mg (1.5 mmol) NaOH in 10 ml (**3a**) bzw. 15 ml (**3b**) Acetonitril werden bei Raumtemp. möglichst rasch 1.5 mmol (444.7 mg **2a**, 515.0 mg **2b**) **2** gegeben. Bereits nach wenigen Sekunden entsteht eine hochviskose Lösung, aus der in wenigen Minuten ein farbloser, voluminöser Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird 20 min (**3a**) bzw. 10 min (**3b**) kräftig gerührt (gute Durchmischung ist notwendig). Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. entfernt, der Rückstand zweimal mit ca. 5 ml Pentan gewaschen und 2 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 360 mg **3a** (1.46 mmol, 97%), 412 mg **3b** (1.41 mmol, 95%).

**3a**:  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaOPS}$  (246.3) Ber. C 39.01 H 8.18 N 11.37

Gef. C 36.40 H 7.74 N 11.10

**3b**:  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaOPSe}$  (293.2) Ber. C 32.77 H 6.87 N 7.55

Gef. C 29.20 H 6.18 N 8.60<sup>a)</sup>

*cis-Bis[N,N'-di(tert-butyl)diamidothiophosphato-S]bis(triphenylphosphan)platin(II) (4a)*: Eine Suspension von 360 mg (1.46 mmol) **3a** in 20 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wird in einem Zentrifugenglas bei Raumtemp. mit 577 mg (0.73 mmol) *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$  versetzt, wobei die Farbe sofort von Farblos nach Gelb umschlägt. Nach 2 h Weitererrühren wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abgetrennt, der Niederschlag (NaCl) mit 5 ml Acetonitril gewaschen. Zentrifugat und Waschlösung werden vereinigt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. entfernt, der Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und 2 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 621 mg (0.53 mmol, 73%).

$\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{PtS}_2$  (1166.3) Ber. C 53.55 H 6.05 N 4.83

Gef. C 52.30 H 5.96 N 4.50

<sup>a)</sup> Gewichtszunahme beim Abfüllen der Probe.

**Umsetzung von  $(Ph_3P)_2PtO_2$  mit **2a** zu **4a**:** In einem Schlenk-Rohr werden bei Raumtemp. 564 mg (0.75 mmol)  $(Ph_3P)_2PtO_2$  in 20 ml  $CH_3CN$  suspendiert und 444 mg (1.5 mmol) **2a** zugesetzt. Es wird solange gerührt (ca. 10 min), bis eine fast klare, gelbe Lösung entsteht. Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie des entstandenen Bis(trimethylsilyl)peroxids im Ölpumpenvak. verbleibt ein gelbes Pulver, das zweimal mit 5 ml Pentan bei  $-20^\circ C$  gewaschen und 4 h bei 0.01 Torr getrocknet wird. Ausb. 599 mg (0.6 mmol, 80%). Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit denen des aus **3a** gewonnenen Produktes überein.

*cis*-Bis[*N,N'*-di(*tert*-butyl)diamidoselenophosphato-Se]bis(triphenylphosphan)platin(II) (**4b**): 412 mg (1.4 mmol) **3b**, 20 ml  $CH_3CN$ , 555 mg (0.7 mmol) *cis*- $[(Ph_3P)_2PtCl_2]$ . Versuchsdurchführung und Aufarbeitung wie bei **4a**. Ausb. 575 mg (0.46 mmol, 65%).

$C_{52}H_{70}N_4O_2P_4PtSe_2$  (1260.1) Ber. C 49.56 H 5.59 N 4.44  
Gef. C 48.74 H 5.23 N 4.29

**4b** kann nicht in reiner Form aus  $(Ph_3P)_2PtO_2$  und **2b** hergestellt werden.

*trans*-[*N,N'*-Di(*tert*-butyl)diamidothiophosphato-S][*N,N'*-di(*tert*-butyl)diamidothiophosphato-N,S](triphenylphosphan)platin(II) (**5a**): Zu 600 mg (0.61 mmol) **4a** in 15 ml Toluol gibt man bei Raumtemp. 17.3 mg (0.54 mmol)  $S_8$  und rührt 24 h weiter. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. wird der Rückstand in möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen und die orange Lösung säulenchromatographisch gereinigt (Säule:  $1 \times 35$  cm, Kieselgel der Korngröße 0.06–0.25  $\mu m$ ), Ether als Laufmittel, Fließgeschwindigkeit ca. 2 ml/min. Der ersten, schwach braunen Phase, welche hauptsächlich aus  $Ph_3PS$  besteht, folgt eine intensiv gelbe Produktfraktion, deren Lösungsmittel im Ölpumpenvak. entfernt wird. Das gelbe Kristallpulver (es kann aus heißem  $CH_3CN$  umkristallisiert werden) wird mit 10 ml Pentan gewaschen und 4 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 354 mg (0.39 mmol, 76%).

$C_{34}H_{55}N_4O_2P_3PtS_2$  (904.0) Ber. C 45.18 H 6.13 N 6.20  
Gef. C 45.10 H 5.96 N 6.30 Molmasse 850

*trans*-[*N,N'*-Di(*tert*-butyl)diamidoselenophosphato-Se][*N,N'*-di(*tert*-butyl)diamidoselenophosphato-N,Se](triphenylphosphan)platin(II) (**5b**): 700 mg (0.55 mmol) **4b**, 15 ml Toluol, 18.7 mg (0.578 mmol)  $S_8$ . Versuchsdurchführung und Aufarbeitung wie bei **5a**.

$C_{34}H_{55}N_4O_2P_3PtSe_2$  (997.8) Ber. C 40.93 H 5.50 N 5.62  
Gef. C 40.60 H 5.36 N 5.60 Molmasse 980

*trans*-[*N,N'*-Di(*tert*-butyl)diamidothiophosphato-S][*N,N'*-di(*tert*-butyl)diamidothiophosphato-N,S](triphenylphosphan)palladium(II) (**5c**)

Aus **3a** und *trans*- $[(Ph_3P)_2PdCl_2]$ : 400 mg (1.62 mmol) **3a** werden in 15 ml  $CH_3CN$  suspendiert und mit 570 mg (0.81 mmol) *trans*- $[(Ph_3P)_2PdCl_2]$  2 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie bei **5a**. Die 2. Säulenfraktion ist orange. Ausb. 383 mg (0.47 mmol, 58%).

Aus **2a** und  $(Ph_3P)_2PdO_2$ : Eine Suspension von 400 mg (0.6 mmol)  $(Ph_3P)_2PdO_2$  in 10 ml  $CH_3CN$  versetzt man bei  $-30^\circ C$  mit 358 mg (1.2 mmol) **2a** und läßt die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemp. auftauen (ca. 20 min). Aufarbeitung wie bei **5a**. Ausb. 308 mg (0.38 mmol, 63%).

Aus **7/8** und  $Ph_3P$ : 200 mg eines Gemisches aus **7** und **8** sowie 94.3 mg (0.36 mmol)  $Ph_3P$  werden in 5 ml Ether 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand 2 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 290 mg (0.36 mmol, 99%).

$C_{34}H_{55}N_4O_2P_3PdS_2$  (815.3) Ber. C 50.08 H 6.79 N 6.87  
Gef. C 49.90 H 6.64 N 7.00 Molmasse 800

*trans*-[*N,N'*-Di(*tert*-butyl)diamidoselenophosphato-Se][*N,N'*-di(*tert*-butyl)diamidoselenophosphato-*N,Se*](triphenylphosphan)palladium(II) (**5d**): 350 mg (1.2 mmol) **3b**, 320 mg (0.6 mmol) *trans*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>], 15 ml CH<sub>3</sub>CN. Versuchsdurchführung und Aufarbeitung analog **5a**. Tiefrote Produktfraktion. Ausb. 375 mg (0.42 mmol, 70%).

C<sub>34</sub>H<sub>55</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub>PdSe<sub>2</sub> (909.1) Ber. C 44.90 H 6.05 N 6.16

Gef. C 44.90 H 6.04 N 6.20 Molmasse 916

Gleichgewichtsgemisch der Palladium-Mehrkernkomplexe (PdL<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, L = SP(O)(NH*t*Bu)<sub>2</sub>, 7 (*n* = 3) und **8** (*n* = 2): 500 mg (0.2 mmol) **3a** werden bei Raumtemp. mit 263 mg (0.1 mmol) *trans*-[(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (**6**) in 15 ml CH<sub>3</sub>CN 2 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 5 ml Dichlormethan gelöst und zentrifugiert. Das abpipettierte Zentrifugat wird zur Trockene im Ölpumpenvak. eingeengt, der Rückstand (orange) mit 5 ml Pentan gewaschen und 4 h bei 0.01 Torr getrocknet. Aus heißem CH<sub>3</sub>CN kristallisiert reines **7** in Form tiefroter Kristalle, welche in Lösung erneut ein Gleichgewicht mit **8** ausbilden. Ausb. 439 mg (0.79 mmol, 78%).

C<sub>48</sub>H<sub>120</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>P<sub>6</sub>Pd<sub>3</sub>S<sub>6</sub> (1659.0) Ber. C 34.75 H 7.29 N 10.13

Gef. C 34.60 H 7.10 N 10.10

Die quantitative Umsetzung von **7/8** mit Ph<sub>3</sub>P zu **5c** ist bei **5c** (3. Weg) beschrieben.

#### Röntgenstrukturanalysen

**5a**, C<sub>34</sub>H<sub>55</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub>PtS<sub>2</sub>, Molmasse 904.0, Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße: 0.31 × 0.17 × 0.12 mm. *a* = 1685.9(2), *b* = 2383.3(4), *c* = 1054.9(2) pm, β = 102.77(3)°, *V* = 4056(1) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/*n*, *Z* = 4, *D*<sub>c</sub> = 1.47 g/cm<sup>3</sup>, μ = 35.5 cm<sup>-1</sup>, ω-scan. Datensammlung von 6337 unabhängigen Intensitäten bei 20°C (3° ≤ 2θ ≤ 45°), davon 3577 beobachtet (*F*<sub>0</sub><sup>2</sup> ≥ 2.5σ(*F*<sub>0</sub><sup>2</sup>)). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (ψ-scan, max. Trans.: 65.7%, min. Trans.: 33.8%) durchgeführt. Strukturlösung durch Patterson-Synthese und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung in der geblockten Vollmatrixmethode (SHELX-76). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet (C-H-Abstand 108 pm, H-C-H-Winkel 109.5°). *R* = 0.056, *R*<sub>w</sub> = 0.048, *w* = *k* · (σ<sup>2</sup>(*F*<sub>0</sub>) + 0.0002 *F*<sub>0</sub><sup>2</sup>)<sup>-1</sup>, 259 Parameter. Maximale Restelektronendichte 1.26 e/Å<sup>3</sup>.

**5b**, C<sub>34</sub>H<sub>55</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub>PtSe<sub>2</sub>, Molmasse 997.8, Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße 0.18 × 0.10 × 0.36 mm. *a* = 1684.9(3), *b* = 2360.1(6), *c* = 1056.6(5) pm, β = 101.72(2)°, *V* = 4114(1) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/*n*, *Z* = 4, *D*<sub>c</sub> = 1.61 g/cm<sup>3</sup>, μ = 53.4 cm<sup>-1</sup>, ω-scan. Datensammlung von 5441 unabhängigen Intensitäten bei 20°C (4° ≤ 2θ ≤ 45°), davon 3977 beobachtet (*F*<sub>0</sub><sup>2</sup> ≥ 2.5σ(*F*<sub>0</sub><sup>2</sup>)). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (ψ-scan, max. Trans.: 33.5%, min. Trans.: 26.8%) durchgeführt. Strukturlösung durch Patterson-Synthese und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SDP-Programmsystem auf einem PDP 11/23-Rechner. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. *R* = 0.068, *R*<sub>w</sub> = 0.069, *w* = *k*(σ<sup>2</sup>(*F*<sub>0</sub>) + 0.0004 *F*<sub>0</sub><sup>2</sup>)<sup>-1</sup>, 216 Parameter. Maximale Restelektronendichte 4.39 e/Å<sup>3</sup> in der Nähe des Pt-Atoms (Abstand 133 pm) lokalisiert.

**7**, C<sub>48</sub>H<sub>120</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>P<sub>6</sub>Pd<sub>3</sub>S<sub>6</sub>, Molmasse 1659.0, Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße: 0.18 × 0.18 × 0.10 mm. *a* = 1557.0(2), *b* = 5399.5(3), *c* = 1917.2(4) pm, *V* = 1.6117(4) · 10<sup>10</sup> pm<sup>3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe *Fdd*2, *Z* = 8, *D*<sub>c</sub> = 1.37 g/cm<sup>3</sup>, μ = 9.65 cm<sup>-1</sup>, ω-scan. Datensammlung von 4605 unabhängigen Intensitäten bei 20°C (4° ≤ 2θ ≤ 55°), davon 3907 beobachtet (*F*<sub>0</sub><sup>2</sup> ≥ 2.0σ(*F*<sub>0</sub><sup>2</sup>)). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (max. Trans.: 91.1%, min. Trans.:



84.1%) durchgeführt. Strukturlösung durch Patterson-Synthese und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SDP-Programmsystem. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.046$ ,  $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.00005 F_o^2)^{-1}$ , 370 Parameter. Maximale Restelektronendichte  $0.55 e/\text{\AA}^3$ .

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 53973-90-3 / **1b**: 53787-02-3 / **2a**: 102870-32-6 / **2b**: 102870-34-8 / **3a**: 102870-33-7 / **3b**: 102870-35-9 / **4a**: 102920-75-2 / **4b**: 102920-78-5 / **5a**: 102920-76-3 / **5b**: 102920-79-6 / **5c**: 102920-80-9 / **5d**: 102920-81-0 / **6**: 21264-30-2 / **7**: 102920-77-4 / **8**: 102940-15-8 / *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ : 15604-36-1 / *trans*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ : 28966-81-6 /  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ : 29894-57-3 /  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdO}_2$ : 29933-60-6 /  $\text{Ph}_3\text{P}$ : 603-35-0

- <sup>1)</sup> XXVI. Mittell.: O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz und M. L. Ziegler, Chem. Ber. **118**, 1 (1985).
- <sup>2)</sup> Neueste Übersichten: <sup>2a)</sup> I. Haiduc, Rev. Inorg. Chem. **3**, 353 (1981). — <sup>2b)</sup> B. J. Mc Cormick, R. Bereman und D. Baird, Coord. Chem. Rev. **54**, 99 (1984), und dort zit. Literatur.
- <sup>3)</sup> Z. B. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 12/2 (1964), sowie Bd. E 2 (Organische Phosphorverbindungen II), S. 759, Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- <sup>4)</sup> O. J. Scherer, N. T. Kulbach und W. Gläsel, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 652 (1978).
- <sup>5)</sup> R. Ahlrichs und H. Schiffer, J. Am. Chem. Soc. **107**, 6494 (1985); siehe auch: W. W. Schoeller und C. Lerch, Inorg. Chem. **25**, 576 (1986).
- <sup>6)</sup> O. J. Scherer und N. Kuhn, J. Organomet. Chem. **78**, C 17 (1974).
- <sup>7)</sup> Z. B. C. Glidewell und E. J. Leslie, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 527.
- <sup>8)</sup> K. Forstinger, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1985.
- <sup>9)</sup> G. Wilke, H. Schott und P. Heimbach, Angew. Chem. **79**, 62 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 92 (1967).
- <sup>10)</sup> D. Mootz, W. Look, G. Saßmannshausen und J. Goldmann, Angew. Chem. **79**, 981 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 960 (1967); D. Mootz und J. Goldmann, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 1256 (1969).
- <sup>11)</sup> R. Schierl, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 649 (1984).
- <sup>12)</sup> J. R. Wasson, G. M. Woltermann und H. J. Stoklosa, Fortschr. Chem. Forsch. **35**, 65 (1973).
- <sup>13)</sup> R. Colton und T. A. Stephenson, Polyhedron **3**, 231 (1984).
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> I. J. B. Lin, H.-W. Chen und J. P. Fackler jr., Inorg. Chem. **17**, 394 (1978). — <sup>14b)</sup> W.-H. Pan, J. P. Fackler jr. und H.-W. Chen, Inorg. Chem. **20**, 856 (1981).
- <sup>15)</sup> N. J. Kermod, M. F. Lappert, B. W. Skelton, A. H. White und J. Holton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 698.
- <sup>16)</sup> D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, S. 228, Elsevier, New York 1974.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> F. G. Mann und D. Purdie, J. Chem. Soc. **1935**, 1549. — <sup>17b)</sup> N. R. Kunchur, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 1623 (1968).
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> D. C. Jicha und D. H. Busch, Inorg. Chem. **1**, 872, 878 (1962). — <sup>18b)</sup> C. H. Wei und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **9**, 1878 (1970).
- <sup>19)</sup> D. M. Roundhill, Inorg. Chem. **19**, 557 (1980).
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> J. P. Fackler jr. und Wm. J. Zegarski, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8566 (1973). — <sup>20b)</sup> E. M. Mc Partlin und N. C. Stephenson, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 1659 (1969).
- <sup>21)</sup> O. J. Scherer und N. Kuhn, Angew. Chem. **86**, 899 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 811 (1974).
- <sup>22)</sup> C. J. Nyman, C. E. Wymore und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 561.
- <sup>23)</sup> F. R. Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers Ltd., London 1973.
- <sup>24)</sup> B. B. Wayland und R. F. Schramm, Inorg. Chem. **8**, 971 (1969).

[64/86]