

β -Hydroxydithiozimtsäure als Ligand. Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe von 2-Benzoyl-1,1-ethendithiolat. Kristallstrukturanalyse von *cis*- $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]\}$

Wolfgang Weigand^{*a}, Gabriele Bosl^a und Kurt Polborn^{1b}

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Institut für Organische Chemie der Universität München^b,
Karlststraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 25. Januar 1990

Key Words: Dithiolate complexes / Palladium complexes / Platinum complexes / Fluorescence

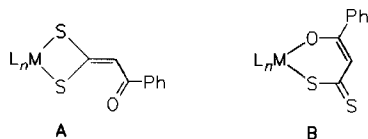
β -Hydroxydithiocinnamic Acid as Ligand. Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of 2-Benzoyl-1,1-ethenedithiolate. Crystal Structure Analysis of *cis*- $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]\}$

β -Hydroxydithiocinnamic acid reacts with L_2MCl_2 ($\text{L} = \text{Et}_3\text{P}$, Ph_3P , 1/2 dppe; $\text{M} = \text{Pd}$, Pt) to yield 2-benzoyl-1,1-ethenedithiolate complexes $\text{L}_2\text{M}[\text{S}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]$ (**2a**: $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$, $\text{M} = \text{Pd}$; **2b**: $\text{L} = \text{Et}_3\text{P}$, $\text{M} = \text{Pt}$; **2c**: $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$, $\text{M} = \text{Pt}$; **2d**:

$\text{L} = 1/2$ dppe, $\text{M} = \text{Pt}$). The compounds **2a–2d** were characterized by their spectroscopic data (IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR); the structure of **2c** was determined by X-ray diffraction. A fluid solution of **2c** shows fluorescence.

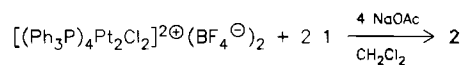
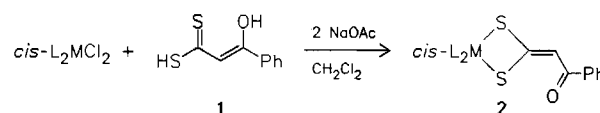
Die Chemie der 1,1-Ethendithiolate $[\text{S}_2\text{C}=\text{CE}_2]^{2\ominus}$ ($\text{E} =$ elektronziehender Rest) – einer seit langer Zeit bekannten Verbindungsklasse²⁾ – war Gegenstand intensiver Studien, und zahlreiche funktionalisierte Dithiocarbonsäuren, deren Ester und Schwefel-haltige Heterocyclen wurden synthetisiert³⁾. Auch als Liganden fanden die 1,1-Ethendithiolate Verwendung, und die hergestellten Komplexe wurden auf ihre chemischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften geprüft⁴⁾. In jüngster Zeit wurden substituierte Bipyridyl-Platin-Komplexe mit $[\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}]^{2\ominus}$ beschrieben⁵⁾.

Bisher wenig Beachtung fand die β -Hydroxydithiozimtsäure (**1**) als Komplexligand; bekannt sind Sechsring-O,S-Chelatkomplexe von Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu(II) und dem *S*-Methylester von **1**^{6a,7)}. Das Dianion der β -Hydroxydithiozimtsäure (**1**) hat potentiell die Fähigkeit, über die beiden Schwefel-Atome (**A**) oder über ein Schwefel- und das Sauerstoff-Atom zum Sechsring **B** zu koordinieren⁸⁾: Wir berichten hier über Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe, in denen das Dianion von **1** wie in **A** koordiniert ist. Setzt man L_2MCl_2 ($\text{L} = \text{Et}_3\text{P}$, Ph_3P , 1/2 dppe; $\text{M} = \text{Pd}$, Pt) in Dichlormethan mit **1** in Anwesenheit von zwei Moläquivalenten Natriumacetat um, so beobachtet man einen raschen Farbumschlag von Gelborange nach intensiv Braunrot. Die Produkte **2a–2d** fallen bei der Aufarbeitung als luft- und hydrolysebeständige orangebraune Kristallpulver an.



Die Konstitution der Verbindungen geht eindeutig aus den spektroskopischen Daten (Tab. 1 und Experimenteller Teil) und einer Kristallstrukturanalyse (**2c**) (Abb. 1) hervor. Die intensive $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung in **1** bei $\tilde{\nu} = 1246 \text{ cm}^{-1}$ fehlt bei den Komplexen **2a–2d**. Statt dessen tritt bei $\tilde{\nu} \approx 1470 \text{ cm}^{-1}$ eine starke Absorption auf, die einer Schwingung zuzuordnen ist, welche vermutlich auf

eine Kopplung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ - mit der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung zurückgeführt werden kann; die Intensität der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorption ($\tilde{\nu} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$) hingegen ist im Vergleich zu Komplexen mit einem ähnlichen α,β -ungesättigten Carbonyl-Strukturelement unerwartet schwach^{5,9)}. Dies ist ein deutliches Indiz für das Vorliegen der Dithiolat-Struktur **A**. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen der Struktur **A** ist die im ^{13}C -NMR-Spektrum auftretende Hochfeldverschiebung der Dithiocarboxylat-Resonanz von $\delta = 211$ im freien **1** nach $\delta \approx 185$ und die Verschiebung der Resonanz des an



	M	L
a	Pd	Ph_3P
b	Pt	Et_3P
c	Pt	Ph_3P
d	Pt	1/2 dppe

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorption (in KBr) [cm^{-1}] von **2a–2d**^{a)}

2	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(=\text{CS})$
a ^{b)}	1604 m/1592 w	1470 vs	1020 m/994 m/943 w/838 w
b	1605 m/1618 w	1473 vssh	1022 sh/997 m/948 w/805 w
c	1606 m/1620 m	1475 vs	1019 m/996 m/946 w/842 w
d	1608 msh/1592 w	1475 vs	1019 m/996 w/944 w/875 m

a) Perkin-Elmer 325. – b) In CH_2Cl_2 .

Tab. 2. Atomkoordinaten von **2c** (äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors); die Phenyl-Ringe wurden als idealisierte Sechsringe gerechnet.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pt(1)	1456(1)	563(1)	2617(1)	38(1)
S(1)	2541(1)	270(1)	3628(1)	52(1)
S(2)	3243(2)	-997(1)	2512(1)	56(1)
P(1)	683(1)	444(1)	1608(1)	45(1)
P(2)	-199(1)	1992(1)	2994(1)	39(1)
O(1)	5627(5)	-2838(4)	2946(3)	91(3)
C(1)	3602(5)	-926(4)	3369(3)	48(2)
C(2)	4474(6)	-1674(5)	3801(4)	57(3)
C(3)	5360(6)	-2654(5)	3609(4)	56(3)
C(1(1))	5819(5)	5359(3)	7790(2)	191(2)
C(1(2))	4610(5)	4152(4)	9400(3)	233(3)
C(46)	5108(13)	4232(11)	8360(9)	180(10)
C(4)	5275(3)	-3692(3)	5079(2)	62(3)
C(5)	5839	-4555	5665	76(4)
C(6)	7128	-5231	5425	80(4)
C(7)	7853	-5043	4599	80(4)
C(8)	7288	-4180	4014	66(3)
C(9)	5999	-3505	4253	55(3)
C(10)	-1413(4)	2181(3)	1105(2)	63(3)
C(11)	-2763	2659	1013	80(4)
C(12)	-3809	2011	1338	89(4)
C(13)	-3506	886	1755	87(4)
C(14)	-2155	408	1847	67(3)
C(15)	-1109	1055	1522	53(3)
C(16)	1283(4)	1210(3)	-98(2)	65(3)
C(17)	2171	1554	-876	81(4)
C(18)	3538	1648	-965	90(4)
C(19)	4017	1398	-275	92(4)
C(20)	3128	1054	503	71(3)
C(21)	1762	960	592	52(2)
C(22)	1467(4)	-1500(3)	1081(2)	63(3)
C(23)	1567	-2639	1210	81(4)
C(24)	1024	-3306	1989	81(4)
C(25)	380	-2834	2639	75(3)
C(26)	279	-1694	2510	67(3)
C(27)	823	-1027	1731	50(2)
C(28)	-1327(3)	4250(3)	2447(2)	57(3)
C(29)	-1390	5293	1870	71(3)
C(30)	-423	5436	1103	83(4)
C(31)	-606	4538	913	81(4)
C(32)	668	3496	1490	62(3)
C(33)	-298	3352	2257	46(2)
C(34)	-3107(3)	2252(2)	3152(2)	51(2)
C(35)	-4351	1832	3445	66(3)
C(36)	-4385	747	3957	68(3)
C(37)	-3176	83	4176	66(3)
C(38)	-1932	503	3883	51(2)
C(39)	-1898	1587	3371	41(2)
C(40)	1196(3)	2839(3)	3647(2)	58(3)
C(41)	1526	3034	4271	68(3)
C(42)	742	2685	5079	68(3)
C(43)	-371	2141	5264	61(3)
C(44)	-700	1947	4641	50(2)
C(45)	84	2295	3833	43(2)

das O-Atom gebundenen C-Atoms von $\delta = 172$ nach $\delta \approx 189$ im koordinierten Liganden. Die Nichtäquivalenz der beiden P-Atome wird sowohl im ^{13}C - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum deutlich (typisches AB-Spinsystem mit zwei Dubletts). Eine Kristallstrukturanalyse von **2c** (Abb. 1, Tab. 2, 3) bestätigt die *cis*-Dithiolat-Struktur: das Platin-Atom ist planar von zwei Phosphor- und zwei Schwefel-Atomen umgeben. Die Abweichung der Atome Pt, S(1), S(2), P(1), P(2) von einer Ebene beträgt maximal 2.3 pm. Die Ebenen durch Pt, S(1), S(2), C(1) und O(1), C(1), C(2), C(3) schließen einen Winkel von 13.9° ein. Das Vorliegen des α,β -ungesättigten Keton-Strukturelements erklärt den längeren C(1)–C(2)-Bindungsabstand [134.9(8) pm] gegenüber der C=C-Bindung in $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_3]_2\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]_2$ [128(2) pm]¹⁰. Die C(1)–S(1)- bzw. C(1)–S(2)-Bindungsabstände [174.3(6) bzw. 174.5(7) pm] sind vergleichbar mit denen in $\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]_2\}^{2+}$ (178 pm)¹⁰ und in $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}=\text{NCH}_2\text{Ph}]$ (163 und 184 pm)^{11a}.

Unsere Komplexe sind den isoelektronischen Dithiocarbamido-Komplexen¹¹ an die Seite zu stellen. Aufmerksamkeit gebührt der Beobachtung, daß Komplexe **2c** wie die Verbindungen (4,4'-

Me_2bpy - bzw. (4,7- Ph_2phen) $\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}]^{5}$ in Lösung bei Raumtemperatur fluoreszieren. Eine Lösung von **2c** in Dichlormethan weist bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm eine Fluoreszenz bei $\lambda = 425$ und 515 nm auf. Weitere Untersuchungen hierzu sind im Gange.

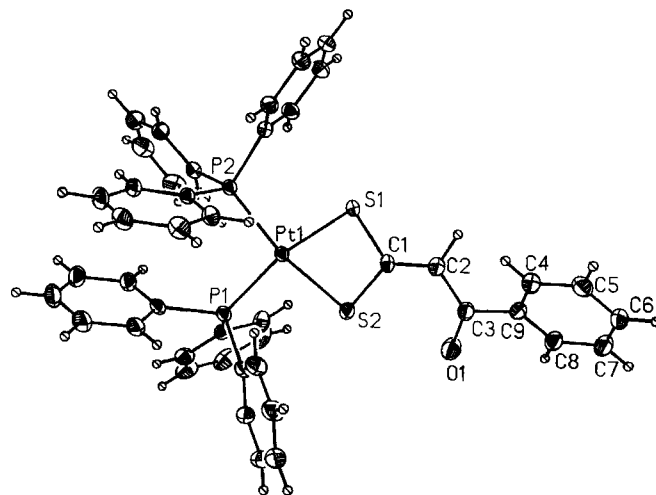


Abb. 1. Molekülstruktur von **2c**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 3. Ausgewählte Bindungs-Längen [pm] und -Winkel $^\circ$ von **2c**

Pt(1)–S(1)	232.0(2)	S(1)–Pt(1)–S(2)	74.5(1)
Pt(1)–S(2)	234.0(2)	S(1)–Pt(1)–P(2)	93.4(1)
Pt(1)–P(1)	228.4(2)	S(2)–Pt(1)–P(1)	92.4(1)
Pt(1)–P(2)	226.9(2)	P(1)–Pt(1)–P(2)	99.5(1)
S(1)–C(1)	174.3(6)	Pt(1)–S(1)–C(1)	89.0(2)
S(2)–C(1)	174.5(7)	Pt(1)–S(2)–C(1)	88.3(2)
C(1)–C(2)	134.9(8)	S(1)–C(1)–S(2)	107.8(3)
C(2)–C(3)	142.1(8)	S(1)–C(1)–C(2)	124.2(6)
C(3)–C(9)	149.4(7)	S(2)–C(1)–C(2)	127.9(5)
O(1)–C(3)	122.9(9)	C(1)–C(2)–C(3)	126.0(7)
		O(1)–C(3)–C(2)	123.8(6)
		O(1)–C(3)–C(9)	118.5(5)

Herrn Prof. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und für die großzügige Bereitstellung von Institutionsmitteln. W. W. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium zu besonderem Dank verpflichtet. Frau Dipl.-Chem. B. Wagner danken wir für Mithilfe bei der Lösung der Kristallstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt. – Die Fußnoten^{a–h} bedeuten bei NMR-Daten: ^a) Jeol FX-90, ^b) Bruker AC 200, ^c) Jeol GSX 270, ^d) δ in ppm gegen TMS (intern), ^e) δ in ppm gegen 75proz. H_3PO_4 (extern); bei UV-Daten: ^f) Kontron Uvikon 810, ^g) Zeiss DMR 10, ^h) Perkin-Elmer 3000 Fluorescence Spektrometer. – Die Edukte *cis*-(Ph_3P)₂PdCl₂¹², *cis*-(Et_3P)₂PtCl₂¹³, *cis*-(Ph_3P)₂PtCl₂¹⁴, *dppf*PtCl₂¹⁵, $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}_2\text{Cl}_2]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ ¹⁶ und β -Hydroxydithiozimsäure^{6b} wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Reaktionen von *cis*- $L_2\text{MCl}_2$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$; $L = \text{Et}_3\text{P}, \text{Ph}_3\text{P}, 1/2 \text{ dppf}$) mit β -Hydroxydithiozimsäure (1). – Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1): Es werden 0.5 mmol *cis*- $L_2\text{MCl}_2$ und 1.0 mmol

NaOAc in CH_2Cl_2 vorgelegt, und dazu wird eine Lösung von 0.5 mmol **1** getropft. Innerhalb einiger Stunden tritt eine Farbvertiefung von Orange nach Dunkelrotbraun ein. Nach 12–96stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 4–5 ml CH_2Cl_2 digeriert. Zum Abtrennen von NaCl wird durch Celite filtriert, und die klare Lösung mit 15 ml Hexan versetzt. Anschließend engt man die Lösung so lange vorsichtig ein, bis ein ockerbraunes bis rotbraunes Pulver ausfällt und die flüssige Phase nur noch schwach gelbbraun ist. Die feinkristallinen Produkte werden nach zwei- bis dreimaligem Waschen mit Hexan im Hochvakuum getrocknet.

Umsetzung von cis-Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) mit 1 zu 2a: Eine Suspension von 351 mg (0.5 mmol) *cis*-(Ph_3P)₂PdCl₂ und 82.0 mg (1.0 mmol) NaOAc in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit 98.0 mg (0.5 mmol) **1** in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 25stdg. Reaktionszeit erhält man gemäß AAV1 ein ockerbraunes Pulver; Ausb. 206 mg (50%), Schmp. 230.5–233.0°C. – UV⁰ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 400 nm. – ¹H-NMR^{c,d} (CDCl_3): δ = 6.65 (s, 1H, S₂C=CH), 7.18–7.84 (m, 35H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR^{c,d} (CD_2Cl_2): δ = 118.1 (d, J = 4.9 Hz, S₂C=C), 127.5/128.1/130.7/140.9 (s, Aromaten-C), 128.5 (dd, J = 3.7/10.4 Hz) / 129.8 (dd, J = 2.4/42.7 Hz) / 130.9 (dd, J = 2.4/7.9 Hz) / 134.5 (dd, J = 4.8/11.6 Hz) (Triphenylphosphan-C), 185.3 (s, S₂C=C), 188.2 [s, C(O)]. – ³¹P-NMR^{a,e} (CH_2Cl_2): δ = 28.3/30.1 (AB-Spinsystem, J = 44.0 Hz).

$\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{OP}_2\text{PdS}_2$ (825.3) Ber. C 65.49 H 4.40 S 7.77
Gef. C 64.98 H 4.80 S 7.61

Umsetzung von cis-Dichlorobis(triethylphosphan)platin(II) mit 1 zu 2b: Es werden 251 mg (0.5 mmol) *cis*-(Et₃P)₂PtCl₂ in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst; dazu gibt man 82.0 mg (1.0 mmol) NaOAc und eine Lösung von 98.0 mg (0.5 mmol) **1** in 5 ml CH_2Cl_2 . Die intensiv rote Lösung wird 4 d gerührt, und nach AAV1 erhält man ein gelbbraunes mikrokristallines Pulver; Ausb. 184 mg (59%), Schmp. 188–192°C. – ¹H-NMR^{c,d} ([D₆]Aceton): δ = 1.11–1.24 (m, 18H, PCH₂CH₃), 1.85–2.08 (m, 12H, PCH₂CH₃), 6.41 (s mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 4.1 Hz, 1H, S₂C=CH), 7.40–7.88 (m, 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR^{c,d} ([D₆]Aceton): 7.60–8.14 [m, ² J (³¹P¹³C) = 3.1 Hz, ⁴ J (³¹P¹³C) = 2.1 Hz, ³ J (¹⁹⁵Pt¹³C) = 23 Hz, PCH₂CH₃], 15.3–16.5 [m, ¹ J (³¹P¹³C) = 11 Hz, ³ J (³¹P¹³C) = 1.5 Hz, ² J (¹⁹⁵Pt¹³C) = 34 Hz, PCH₂], 118.4–119.3 [dd mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ⁴ J (³¹P¹³C) = 1.6/5.5 Hz, ³ J (¹⁹⁵Pt¹³C) = 58 Hz, S₂C=C], 128.0/129.0/131.4/142.6 (s, Aromaten-C), 184.5 [dd mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ³ J (³¹P¹³C) = 10.0/13.5 Hz, ² J (¹⁹⁵Pt¹³C) = 108 Hz, S₂C=C], 189.6 [t mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ³ J (³¹P¹³C) = 1.5 Hz, C(O)]. – ³¹P-NMR^{c,d} ([D₆]Aceton): δ = 5.4/7.0 [AB-Spinsystem mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 21.8 Hz, J (¹⁹⁵Pt³¹P) = 2984/2812 Hz].

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{OP}_2\text{PtS}_2$ (625.7) Ber. C 40.31 H 5.80 S 10.25
Gef. C 40.03 H 6.10 S 9.76

Umsetzung von cis-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) mit 1 zu 2c: In 5 ml CH_2Cl_2 werden 395 mg (0.5 mmol) *cis*-(Ph₃P)₂PtCl₂ und 82.0 mg (1.0 mmol) NaOAc suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 98.0 mg (0.5 mmol) **1** in 7 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach wenigen Minuten entsteht eine klare, intensiv rote Lösung. Man rührt die dunkelrote Lösung 12 h und erhält nach AAV1 ein orangebraunes mikrokristallines Pulver; Ausb. 325 mg (70%), Zers.-P. 285°C. – UV⁰ (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 384 nm (4.36). – ¹H-NMR^{a,d} (CD_2Cl_2): δ = 6.32 (s mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 4.4 Hz, 1H, S₂C=CH), 7.14–7.80 (m, 35H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR^{c,d} (CD_2Cl_2): δ = 118.7 [dd mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ⁴ J (³¹P¹³C) = 1.8/5.5 Hz, ³ J (¹⁹⁵Pt¹³C) = 63 Hz, S₂C=C], 127.2/128.4/131.2/141.5 (s, Aromaten-C), 128.5/130.0/131.2/134.8 (m, Triphenylphosphan-C), 185.0 [s mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ² J (¹⁹⁵Pt¹³C) = 83.6 Hz, S₂C=C], 185.6 [s,

C(O)]. – ³¹P-NMR^{c,e} (CD_2Cl_2): δ = 18.7/19.5 [AB-Spinsystem mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 22.0 Hz, J (¹⁹⁵Pt³¹P) = 2918/3104 Hz].

$\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{OP}_2\text{PtS}_2$ Ber. C 59.14 H 3.97 S 7.02
Gef. C 58.96 H 4.38 S 7.04
Ber. 913.9 Gef. 935 (MS)

Umsetzung von Di- μ -chlorotetrakis(triphenylphosphan)diplatin(II)-bistetrafluorborat mit 1 zu 2c: Es werden 337 mg (0.2 mmol) [Pt₂Cl₂(Ph₃P)₄]²⁺ (BF₄⁻)₂ und 66.0 mg (0.8 mmol) NaOAc in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Das Gemisch wird mit einer Lösung von 97.0 mg (0.4 mmol) **1** in 6 ml CH_2Cl_2 versetzt und 23 h gerührt. Nach AAV1 erhält man ein rotbraunes, mikrokristallines Pulver; Ausb. 246 mg (67%), Zers.-P. 283°C. – ³¹P-NMR^{c,e}: (CD_2Cl_2): δ = 18.7/19.5 [AB-Spinsystem mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 22.3 Hz, J (¹⁹⁵Pt³¹P) = 2912/3125 Hz].

Umsetzung von Dichloro[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]platin(II) mit 1 zu 2d: Es werden 332 mg (0.5 mmol) dppePtCl₂ und 82.0 mg (1.0 mmol) NaOAc in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert; zu dem Gemisch gibt man eine Lösung von 98.0 mg (0.5 mmol) **1** in 3 ml CH_2Cl_2 . Man rührt 20 h und verfährt anschließend nach AAV1. Das erhaltene rotorange Pulver wird einmal aus 4 ml CH_2Cl_2 /15 ml Ether umkristallisiert und zweimal mit Ether gewaschen; Ausb. 268 mg (68%), Schmp. 193–196°C. – UV⁰ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 365 nm. – ¹H-NMR^{a,d} (CD_2Cl_2 /CDCl₃): δ = 2.21–2.65 (m, 4H, CH₂CH₂), 6.51 (s mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 5.1 Hz, 1H, S₂C=CH), 7.31–7.92 (m, 35H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR^{b,d} (CD_2Cl_2): δ = 28.0 (m, PCCP), 120.4 [d mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ⁴ J (³¹P¹³C) = 5.0 Hz, ³ J (¹⁹⁵Pt¹³C) = 55 Hz, S₂C=C], 127.3/127.7/132.7/141.7 (s, Aromaten-C), 127.8/128.4/132.9/133.4 (m, Diphenylphosphan-C), 185.6 [s, C(O)], 188.6 [s mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ² J (¹⁹⁵Pt¹³C) = 83.5 Hz, S₂C=C]. – ³¹P-NMR^{a,e} (CD_2Cl_2): δ = 39.3/40.3 [AB-Spinsystem mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 11 Hz, J (¹⁹⁵Pt³¹P) = 2804/3011 Hz].

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{OP}_2\text{PtS}_2$ (787.8) Ber. C 53.36 H 3.84 S 8.14
Gef. C 53.71 H 4.28 S 7.97

Kristallstrukturbestimmung von 2c · CD₂Cl₂¹⁷⁾: Langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **2c** in CD_2Cl_2 ergab orangebraune Kristalle. – Kristalldaten: $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$, M = 913.95 g/mol (ohne CD_2Cl_2), Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, a = 1028.1(2), b = 1297.8(2), c = 1807.4(1) pm, α = 69.84(2), β = 70.43(2), γ = 73.92(2)°, V = 2.0971 nm³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.447 g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 35.7 cm⁻¹. – Datensammlung und Auswertung: CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, Meßtemp. 21°C, ω -Scan, 2 θ -Bereich 4–50°, 6564 Reflexe gemessen ($\pm h, \pm k, \pm l$), davon 6074 unabhängig und beobachtet, 5678 in der Verfeinerung [$I > 3\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scan (min./max. Transmission: 69.88/99.86%). – Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Recycling, 407 Parameter verfeinert, alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Phenyl-Wasserstoff-Atome „reitend“ mit U_{11} = 0.12, Phenyl-Ringe als reguläre Sechsecke, Wasserstoff-Atom an C2 isotrop verfeinert, R = 0.0342, R_w = 0.0306 [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], Restelektroendichte: +1.29 und –1.50 e · Å⁻³ in der Nähe von Pt.

CAS-Registry-Nummern

2a: 126723-85-1 / **2b:** 126723-86-2 / **2c:** 126723-87-3 / **2d:** 126723-88-4 / *cis*-(Ph₃P)₂PdCl₂: 15604-37-2 / *cis*-(Et₃P)₂PtCl₂: 15692-07-6 / *cis*-(Ph₃P)₂PtCl₂: 15604-36-1 / dppePtCl₂: 14647-25-7 / [(Ph₃P)₄Pt₂Cl₂]²⁺(BF₄⁻)₂: 19394-83-3

¹⁾ Kristallstrukturanalyse.

²⁾ C. Kelber, *Chem. Ber.* **43** (1910) 1252; C. Kelber, A. Schwarz *Chem. Ber.* **44** (1911) 1693.

- ³⁾ S. Scheithauer, R. Mayer, „Thio- und Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives“, in *Topics in Sulfur Chemistry*, Bd. 4, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1979; S. R. Ramadas, P. S. Srinivasan, J. Ramachandran, V. V. S. K. Sastry, *Synthesis* **1983**, 605; R. K. Dieter, *Tetrahedron* **42** (1986) 3029; F. Thömel, *Chem.-Ztg.* **111** (1987) 285.
- ⁴⁾ D. Coucouvanis in *Progress in Inorganic Chemistry* (S. J. Lipard, Ed.) Bd. 11, S. 233, Interscience Publishers, New York 1970 und dort zit. Lit.; M. R. Singh, R. C. Aggarwal, M. K. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **15** (1985) 459. und dort zit. Lit.
- ⁵⁾ J. A. Zuleta, C. A. Chesta, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8916; J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **97** (1990) 47.
- ⁶⁾ ^{6a)} R. Gompper, H. Schaefer, *Chem. Ber.* **100** (1967) 591. — ^{6b)} F. C. V. Larsson, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **28** (1972) 5341.
- ⁷⁾ G. Dorange, R. Kergoat, J. E. Guerchais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3835; G. Dorange, J. E. Guerchais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 43.
- ⁸⁾ D. Coucouvanis, J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1346.
- ⁹⁾ M. L. Caffery, D. Coucouvanis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 2081; C. Sreelatha, D. K. Srivastava, V. D. Gupta, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 407.
- ¹⁰⁾ D. Coucouvanis, N. C. Baenziger, S. M. Johnson, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1191.
- ¹¹⁾ ^{11a)} R. Schierl, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 649. — ^{11b)} G. A. Katsoulos, C. A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta* **84** (1984) 89. — ^{11c)} C. A. Tsipis, I. J. Meleziadis, D. P. Kessissoglou, G. A. Katsoulos, *Inorg. Chim. Acta* **90** (1984) L19.
- ¹²⁾ F. R. Hartly, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publisher Ltd., London 1973.
- ¹³⁾ G. W. Parshall, *Inorg. Synth.* **12** (1970) 27.
- ¹⁴⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. III, S. 2016, F. Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- ¹⁵⁾ T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 439.
- ¹⁶⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganische Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. III, S. 2015, F. Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54490, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[30/90]