

Preliminary communication

ZUR KENNNTNIS EINIGER PHOSPHINKOMPLEXIERTER PLATIN- UND NICKEL-SCHWEFELVERBINDUNGEN

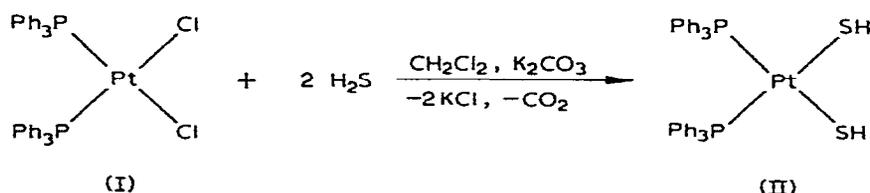
MAX SCHMIDT* und GERHARD G. HOFFMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Am Hubland, D 8700 Würzburg (Deutschland)

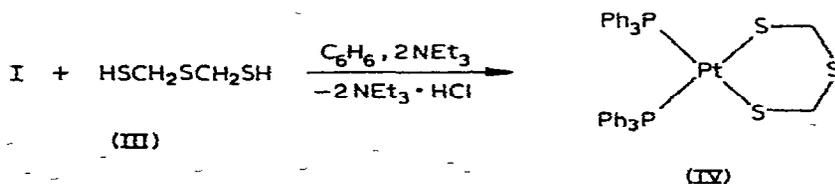
(Eingegangen den 25. Oktober 1976)

Eine Veröffentlichung von Roundhill et al. [1] veranlasst uns, kurz über einige präparative Ergebnisse derzeit laufender Untersuchungen über Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit SH-Verbindungen zu berichten.

Dichlor-bis(triphenylphosphin)-platin(II) (I) reagiert in Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoff (Kaliumcarbonat als Hilfsbase) in guten Ausbeuten unter Bildung von Dihydrogensulfido-bis(triphenylphosphin)-platin(II) (II), das auf anderem Wege erstmals von Beck et al. [2] dargestellt wurde.



Mit Bis(mercaptodimethyl)sulfid (III) [3] liefert I in einfacher Reaktion 1,1-Bis(triphenylphosphin)-1-platina-2,4,6-trithiacyclohexan (IV). (IV) entsteht auch in einer oxidativen Addition von III an Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0) (V) unter Abspaltung von H₂ und Triphenylphosphin.



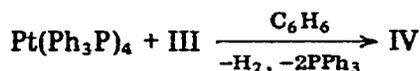
Die blassgelben Kristalle sind luftstabil und zersetzen sich bei 180°C. Sie sind in Benzol, Methylenchlorid und Chloroform gut löslich. Im ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle I) findet man für diese Verbindung ein Triplett bei δ 5.58 ppm (J 3.6 Hz),

TABELLE 1

DATEN ZU DEN VERBINDUNGEN II, IV, VII, VIII UND IX

Verbindung	Ausbeute (%)	¹ H-NMR ^d	³¹ P-NMR ^b	ν (M-S) ^c (cm ⁻¹)	Analyse (Gef (ber)) (%)			
					C	H	S	S
II	83,0	7,34 Multiplett (Ph) 1,89 Singulett (SH)		427 312	52,3 ^d (53,0) ^d	4,04 ^d (3,99) ^d	7,40 ^d (7,74) ^d	
IV	70,8 76,0 ^f	7,26 Multiplett (Ph) 6,58 Triplett (CH ₂) ^y	21,6 ^e	425 335	54,2 (54,1)	4,18 (4,06)	11,2 (11,4)	
VII	83,5 85,4 ^f	7,34 Multiplett (Ph) 2,98 "Quartett" (SOH ₂) ^{i,k}	23,0 ^h	425 340	55,8 (50,7)	4,45 (4,39)	7,23 (7,76)	
VIII	88,5	2,07 verbreitetes Quintett (CH ₂) 7,57 Multiplett (Ph) 4,76; 3,59, 2,14 ^g	55,0 52,2, 50,9 ^m	442 367	56,5 (57,8)	4,84 (4,85)	14,6 (16,5)	
IX	83,5	7,6 Multiplett (Ph) 2,51 "Quartett" (SCH ₂) ^j 2,12 Dublett (PCH ₂) ⁿ 1,98 Multiplett (CH ₂)	55,6	443 356	61,8 (61,8)	5,50 (5,76)	9,94 (11,4)	

^g6 (ppm) in CDCl₃, gegen TMS int ^g6 (ppm) gegen H₃PO₄, ext ^cVorläufige Zuordnung für M-8 Valenz ^dLit 2 ^e¹J(P-P) 2029 Hz ^fNach Methode B, ^h¹J(P-H) 3,6 Hz (effektive Kopplung), ^jJ(P-H) 48,5 Hz ^k¹J(P-H) 48,5 Hz ^l¹J(P-P) 2839 Hz ^mBei P-Entkopplung Triplett ⁿ²J(P-H) 58,4 Hz ^oWegen Zerfalls der Verbindung keine Zuordnung möglich ^pDas Auftreten von 3 Signalen beweist die Zersetzung dieser Verbindung. ^q¹J(P-H) 17 Hz



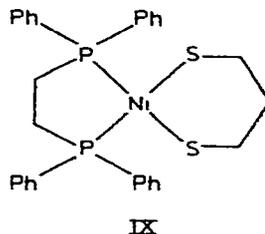
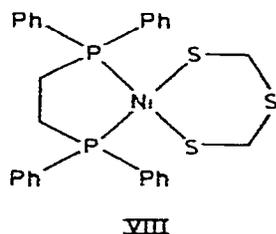
das beim phosphorentkoppelten Spektrum ein Singulett ergibt, was auf die Äquivalenz der Methylenprotonen hinweist. Die beiden Platinsatelliten ergeben eine Kopplungskonstante $J(\text{Pt}-\text{H})$ 43.5 Hz.

In gleicher Weise wie IV haben wir aus I mit 1,3-Propandithiol (VI) unabhängig von Roundhill et al [1] 1,1-Bis(triphenylphosphin)-1-platina-2,6-dithia-cyclohexan (VII) erhalten, das in allen seinen Eigenschaften mit der beschriebenen Verbindung übereinstimmt.

Roundhill et al. [1] ordnen den zum Schwefel α -ständigen Methylenprotonen zwei sich überlagernde Triplets zu, wir konnten dagegen durch Entkopplung des Phosphors zeigen, dass es sich um nur ein Triplett handelt, das durch Kopplung mit dem Phosphor weiter aufgespalten ist.

VII entsteht auch durch oxidative Addition von VI an V

Setzt man III und VI mit den I und V entsprechenden Nickelverbindungen um, dann erhält man nur polymere Verbindungen. Dagegen liefert Dichlor-1,2-bis(diphenylphosphin)athan-nickel(II) in guten Ausbeuten mit III 2-Thio-1,3-propandithiolato-1,2-bis(diphenylphosphin)äthan-nickel(II) (VIII) und mit VI 1,3-Propan-dithiolato-1,2-bis(diphenylphosphin)athan-nickel(II) (IX). Beide Verbindungen sind weinrote, luftstabile Komplexe, die in Benzol unlöslich, in Methanol, Chloroform und Methylenchlorid dagegen gut löslich sind. VIII zersetzt sich bei 178°C. Die Verbindung ist in Lösung bei Raumtemperatur instabil, weshalb die UV-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren nicht mehr eindeutig interpretierbar sind. Das auch in Lösung bestandige IX zerfällt bei 198°C



Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter N_2 und in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Dihydrogensulfido-bis(triphenylphosphin)-platin(II) (II)

Zu 3.95 g (5.00 mmol) Dichlor-bis(triphenylphosphin)-platin(II) in 150 ml Methylenchlorid werden 2.00 g (14.5 mmol) Kaliumcarbonat gegeben und trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die farblose Reaktionsmischung nimmt einen gelben Farbton an. Nach acht Stunden wird filtriert und bei Raumtemperatur auf 15 ml eingeengt. Beim langsamen Zutropfen von n-Hexan fällt das gelbe Produkt aus, das abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet wird.

1,1-Bis(triphenylphosphin)-1-platina-2,4,6-trithiacyclohexan (IV)

Methode A Zu 1.98 g (2.50 mmol) Dichlor-bis(triphenylphosphin)-platin(II) in 100 ml Benzol werden 0.32 g (2.50 mmol) Bis(mercaptodimethyl)sulfid in 10 ml Benzol und 0.73 g (7.19 mmol) Triäthylamin in 25 ml Benzol zugetropft; dabei färbt sich die anfangs farblose Suspension zitronengelb. Nach Abfiltrieren des entstandenen Triäthylammoniumhydrochlorids wird auf 30 ml eingeeengt. Durch Zutropfen von n-Hexan wird das gelbe IV ausgefällt, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet.

Methode B Zu 0.30 g (0.240 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0) in 10 ml Benzol werden 0.82 g (6.49 mmol) Bis(mercaptodimethyl)sulfid in 5 ml Benzol zugetropft. Die orangegelbe Lösung wird zitronengelb. Der Zusatz von 5 ml n-Hexan und 5 ml Äther führt zum Ausfallen des hellgelben IV.

1,1-Bis(triphenylphosphin)-1-platina-2,6-dithiacyclohexan (VII)

Nach Methode B dargestellt mit 0.7 g (6.50 mmol) 1,3-Propandithiol

2-Thio-1,3-propandithiolato-1,2-bis(diphenylphosphin)äthan-nickel(II) (VIII)

Zu 3.0 g (5.72 mmol) Dichlor-bis(diphenylphosphin)äthan-nickel(II) in 150 ml Benzol werden 0.72 g (5.72 mmol) Bis(mercaptodimethyl)sulfid in 10 ml Benzol und 2.2 g (21.6 mmol) Triäthylamin in 25 ml Benzol langsam zugetropft. Die orangefarbene Suspension färbt sich dabei weinrot. Nach Filtrieren, Waschen mit Äthanol und Wasser und Trocknen verbleibt VIII.

1,3-Propandithiolato-1,2-bis(diphenylphosphin)äthan-nickel(II) (IX)

Dargestellt wie VIII mit 0.62 g (5.72 mmol) 1,3-Propandithiol.

Dank

Wir danken Herrn Dr. W. Buchner für die Diskussion der ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 T. B. Rauchfuss, J. S. Shu und D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2096
- 2 B. Kreutzer, P. Kreutzer und W. Beck, *Z. Naturforsch. B.* 27 (1972) 461
- 3 M. Schmidt und L. Endres, *Z. Naturforsch. B.* 30 (1975) 632.