

### Preliminary communication

---

## KOMPLEXE MIT KOHLENSTOFFSULFIDEN UND -SELENIDEN ALS LIGANDEN

### XII\*. SYNTHESE VON Pd( $\eta^2$ -CSe<sub>2</sub>)-, Pt( $\eta^2$ -CSe<sub>2</sub>)- UND Pt( $\eta^2$ -CSSe)-KOMPLEXEN MIT EIN- UND ZWEIZÄHNIGEN PHOSPHANLIGANDEN

H. WERNER\* und M. EBNER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. September 1983)

#### Summary

The compounds Pd( $\eta^2$ -CSe<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I) and Pt( $\eta^2$ -CSSe)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VII) are obtained from Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/CSe<sub>2</sub> and Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/CSSe, respectively. They react with the diphosphines 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (diphos) and 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (dpmb) by displacement of the PPh<sub>3</sub> ligands to form the corresponding chelate complexes II, III and VIII, IX. Analogously, the synthesis of Pt( $\eta^2$ -CSe<sub>2</sub>)(diphos) (V) and Pt( $\eta^2$ -CSe<sub>2</sub>)(dpmb) (VI) has also been achieved. The infrared spectra strongly favour a  $\eta^2$ -bonding mode of the thiocarbonyl selenide via C and Se in the Pt( $\eta^2$ -CSSe) complexes.

---

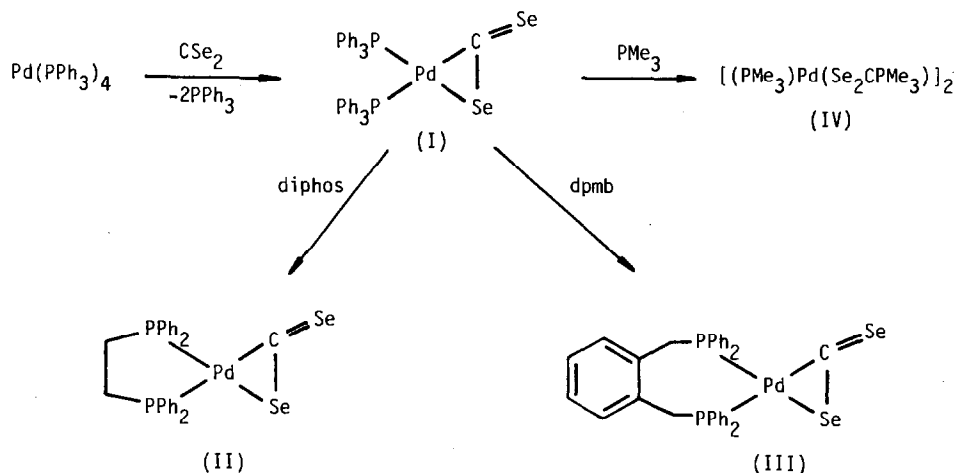
Die Reaktivität von CS<sub>2</sub> gegenüber Übergangsmetallverbindungen ist in letzter Zeit intensiv untersucht worden. Als Ergebnis davon sind heute von den meisten d-Elementen Komplexe mit  $\eta^2$ -gebundenem CS<sub>2</sub> bekannt [2]. Über die Koordinationsfähigkeit von CSe<sub>2</sub> und CSSe liegen dagegen nur wenig Informationen vor. Jensen und Hüge-Jensen [3] berichteten 1973 über die Synthese von Pt( $\eta^2$ -CSe<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und CSe<sub>2</sub> sowie über die Isolierung einer Nickelverbindung der Zusammensetzung Ni(CSe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, in der vermutlich eine dimere CSe<sub>2</sub>-Einheit als Ligand vorliegt. Kawakami et al. [4] stellten wenig später ebenfalls Pt( $\eta^2$ -CSe<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (aus Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) sowie IrCl( $\eta$ -CSe<sub>2</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dar, während Roper und Mitarbeiter [5] die Isolierung von Ru( $\eta^2$ -CSe<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gelang.

In Fortführung unserer Arbeiten über Reaktionen von Phosphanpalladium(0)-

---

\*Für XI. Mitteilung siehe Ref. 1.

und -platin(0)-Komplexen mit Heteroallenen [1, 6–8] studierten wir das Verhalten von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  gegenüber  $\text{CSe}_2$  sowie von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  gegenüber  $\text{CSSe}$  und setzten ausserdem die Komplexe  $\text{M}(\eta^2\text{-CSe}_2)(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) und  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CSSe})(\text{PPh}_3)_2$  mit Bis(phosphan)-Liganden um.  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  reagiert mit einer äquimolaren Menge  $\text{CSe}_2$  bereits bei  $-15^\circ\text{C}$  in Hexan praktisch quantitativ zu  $\text{Pd}(\eta^2\text{-CSe}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (I), das hellgrüne, luftstabile Kristalle bildet. I ist auch in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{PPh}_3$  stabil, d.h. es tritt keine Selenabstraktion unter Bildung einer  $\text{Pd}(\text{CSe})$ -Verbindung ein [9]. Mit diphos und dpmb entstehen aus I unter Ligandenaustausch die Chelatkomplexe II und III (siehe Schema 1), die den entsprechenden  $\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ - und  $\text{Pd}(\eta^2\text{-CSSe})$ -Verbindungen [1,9,10] an die Seite zu stellen sind.



SCHEMA 1

Die Umsetzung von I mit  $\text{PMe}_3$  führt zu der Zweikernverbindung IV, in der vermutlich das Zwitterion  $\text{Me}_3\text{PCSe}_2$  als Brückenligand vorliegt [8]. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von IV (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zeigt zwei Dubletts bei  $\delta$  1.30 ( $J(\text{PH})$  7.3 Hz) und 1.96 ( $J(\text{PH})$  12.2 Hz) ppm, die den  $\text{PdPCH}_3$ - und  $\text{Se}_2\text{CPCH}_3$ -Protonen zuzuordnen sind. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden für die entsprechenden Phosphor-

TABELLE 1

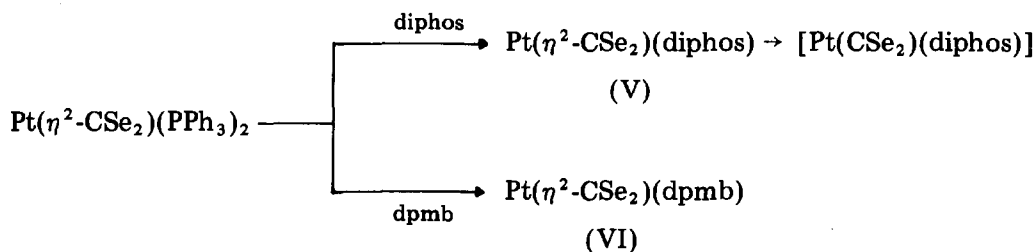
 $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{31}\text{P}$ -NMR- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE I–III, V–IX

Komplex	$^1\text{H}$ -NMR <sup>a</sup>		$^{31}\text{P}$ -NMR <sup>b</sup>					IR <sup>c</sup> $\nu(\text{CSe})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5(4))$ (ppm)	$\delta(\text{P}_A)$ (ppm)	$\delta(\text{P}_X)$ (ppm)	$J(\text{FP})$ (Hz)	$J(\text{P}_A\text{Pt})$ (Hz)	$J(\text{P}_X\text{Pt})$ (Hz)	
I		7.48(m)	29.44(d)	25.56(d)	9			990(ss)
II	2.36(m)	7.53(m)	43.89(d)	43.54(d) <sup>d</sup>	7			990(ss)
III	1.29(m)	7.55(m)	30.06(d)	13.66(d)	37			995(ss)
V	2.18(m)	7.45(m)	34.08(d)	32.77(d)	15			985(ss)
VI	1.11(m)	7.55(m)	19.97(d)	10.45(d)	3	4666	2648	980(ss)
VII		7.63(m)	33.37(d)	21.81(d)	12	4574	2608	1150(s)
VIII	2.38(m)	7.58(m)	49.28(d)	41.39(d)	28	2444	4374	1155(s)
IX	1.10(m)	7.50(m)	16.82(s)	6.41(s)	<3	4646	2610	1150(s)

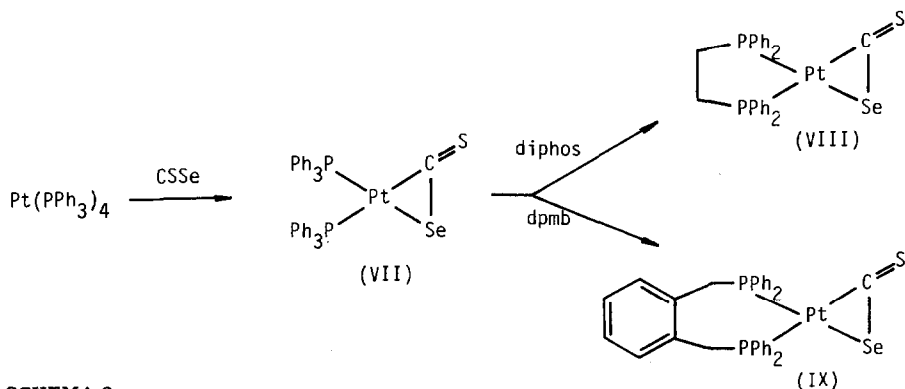
<sup>a</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>b</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$  10/1. <sup>c</sup> In Nujol. <sup>d</sup> Spektrum vom AB-Typ.

atome zwei Singulett bei  $\delta$  -24.95 und 16.65 ppm beobachtet.

$\text{Pt}(\eta^2\text{-CSe}_2)(\text{PPh}_3)_2$  [3,4] verhält sich gegenüber diphos und dpmb analog wie I. In quantitativ verlaufenden Umsetzungen bilden sich auch hier (in Hexan) die Komplexe V und VI, die wie I, II und III grün sind. Beim Lösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{OEt}_2$  wandelt sich V bereits bei  $-20^\circ\text{C}$  in ein dunkelrotes, kristallines Folgeprodukt um, für das wir eine dimere Struktur mit verbrückenden  $\text{CSe}_2$ -Liganden annehmen. Im IR-Spektrum findet man anstatt der sehr intensiven  $\nu(\text{C}=\text{Se})$ -Schwingung von V bei  $985\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 1) zwei Banden bei  $835$  und  $825\text{ cm}^{-1}$ , deren Lage auf eine deutliche Schwächung der  $\text{C}=\text{Se}$ -Bindung hinweist. Wegen der schlechten Löslichkeit konnten von dieser Verbindung noch keine Einkristalle erhalten werden, doch sind hierzu noch weitere Versuche im Gange.



Die Synthesereaktionen der  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CSSe})$ -Komplexe VII–IX sind in Schema 2 zusammengefasst. Aufgrund der IR-Spektren (Tab. 1) und des Vergleichs mit den Daten der durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisierten Verbindung  $\text{Pd}(\eta^2\text{-CSSe})(\text{dpmb})$  [1] gehen wir davon aus, dass auch in VII–IX das Thio-carbonylselenid über C und Se an das Metall koordiniert ist. Im Fall einer  $\eta^2$ -Koordination über C und S würde eine exocyclische  $\text{C}=\text{Se}$ -Bindung vorliegen und es wäre, wie bei den Verbindungen I–V, eine  $\nu(\text{CSe})$ -Bande bei ca.  $990\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, die jedoch nicht auftritt. Die IR-Spektren der von uns ebenfalls dargestellten Komplexe  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{diphos})$  und  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{dpmb})$  [10] sind im Bereich von  $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  mit denen von VIII und IX nahezu identisch, was als weitere Stütze für den in Schema 2 skizzierten Strukturvorschlag anzusehen ist.



SCHEMA 2

Der Komplex VIII reagiert im Gegensatz zu den Verbindungen  $\text{Pd}(\eta^2\text{-CSSe})$ - $(\text{diphos})$  [1],  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CSe}_2)(\text{diphos})$  (V) und  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{diphos})$  [10,11] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{OEt}_2$  nicht zu einem entsprechenden Dimeren. Er setzt sich jedoch eben-

so wie  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{diphos})$  bereitwillig mit  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  um, wobei unter Fragmentierung des Heteroallens ein Produkt der Zusammensetzung  $(\text{diphos})\text{-Pt}(\mu\text{-Se})\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CS}$  entsteht. Die Reaktion von  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{diphos})$  mit  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  wurde unabhängig von uns kürzlich auch von Walker et al. gefunden [11]; wir werden über unsere hierzu erhaltenen Ergebnisse an dieser Stelle demnächst ausführlich berichten.

### Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt.

1. *Darstellung von  $\text{Pd}(\eta^2\text{-CSe}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (I).* Eine Suspension von 231 mg (0.20 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  in 20 ml Hexan wird bei  $-15^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 34 mg (0.20 mmol)  $\text{CSe}_2$  in 10 ml Hexan versetzt. Nach 2 h Rühren wird die überstehende Lösung abdekantiert, der verbleibende grüne Feststoff mehrmals mit Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 156 mg (98%). Zers. ab  $93^\circ\text{C}$  (DTA). (Gef.: C, 54.76; H, 3.79; Pd, 13.57.  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{PdSe}_2$  ber.: C, 55.48; H, 3.77; Pd, 13.28%).

2. *Darstellung von  $\text{Pd}(\eta^2\text{-CSe}_2)(\text{diphos})$  (II) und  $\text{Pd}(\eta^2\text{-CSe}_2)(\text{dpmb})$  (III).* Eine Suspension von 240 mg (0.30 mmol) I in 20 ml Hexan wird mit einer äquimolaren Menge *diphos* bzw. *dpmb* versetzt. Nach 2 h Rühren wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute quantitativ.

II: Dunkelgrüner Feststoff, Zers. ab  $135^\circ\text{C}$  (DTA). (Gef.: C, 47.79; H, 3.41; Pd, 15.61.  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{PdSe}_2$  ber.: C, 48.05; H, 3.58; Pd, 15.78%).

III: Blaugrüner Feststoff, Zers. ab  $164^\circ\text{C}$  (DTA). Gef.: C, 52.82; H, 3.76; Pd, 13.89.  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{PdSe}_2$  ber.: C, 52.78; H, 3.75; Pd, 14.17%).

Die Darstellung von  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CSSe})(\text{PPh}_3)_2$  (VII) erfolgt analog wie für I beschrieben; es wird allerdings die doppelt molare Menge *CSSe*, bezogen auf die Einwaage an  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ , verwendet. Ausbeute quantitativ. Lilafarbene Kristalle, Zers. ab  $169^\circ\text{C}$  (DTA). (Gef.: C, 52.66; H, 3.64; Pd, 23.16.  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{PdSSe}$  ber.: C, 52.73; H, 3.58; Pd, 23.15%).

Die Komplexe V, VI und VIII, IX werden ausgehend von  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CSe}_2)(\text{PPh}_3)_2$  [3,4] bzw.  $\text{Pt}(\eta^2\text{-CSSe})(\text{PPh}_3)_2$  (VII) und dem entsprechenden Bisphosphan synthetisiert, analog wie für II, III beschrieben. V und VI sind grüne, VIII und IX violette Feststoffe.

**Dank.** Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Firmen BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. Herrn Dr. W. Buchner danken wir für Diskussionsbeiträge und NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl für Elementaranalysen.

### Literatur

- 1 H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff und U. Schubert, *Organometallics*, 2 (1983) 891.
- 2 (a) I.S. Butler and A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 161; (b) P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183; (c) J.A. Ibers, *Chem. Soc. Rev.*, 11 (1982) 57; (d) H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 165.
- 3 K. Jensen und E. Høge-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 3605.
- 4 K. Kawakami, Y. Ozaki und T. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 151.

- 5 G.R. Clark, K.R. Grundy, R.O. Harris, S.M. James und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, **90** (1975) C37.
- 6 H. Werner, W. Bertleff, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 1004.
- 7 W. Bertleff und H. Werner, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 1012.
- 8 W. Bertleff und H. Werner, *Z. Naturforsch. B.* **37** (1982) 1294.
- 9 T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41** (1968) 296.
- 10 M. Ebner, unveröffentlichte Ergebnisse; Teil der vorgesehenen Dissertation Univ. Würzburg 1984.
- 11 W.M. Hawling, A. Walker und M.A. Woitzik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 11.