

Platin(II)-Komplexe mit schwefelfunktionalisierten Alkenylliganden

Dirk Steinborn *, Steffi Becke, Clemens Bruhn, Frank W. Heinemann

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle, Deutschland

Eingegangen am 13 Oktober 1997

Abstract

trans-[PtClHL₂] (L=PEt₃, PPh₃) reacts with thioalkynes RSC≡CR' (R=Me, Ph; R'=Ph, C₅H₁₁) to give the 1-thioalk-1-enyl complexes *cis*-[Pt{(E)-C(SR)=CHR'}ClL₂] (**1a**: L=PEt₃, R/R'=Me/Ph; **2d**: L=PPh₃, R/R'=Me/Ph) and *trans*-[Pt{(E)-C(SR)=CHR'}ClL₂] (**1c**: L=PEt₃, R/R'=Me/C₅H₁₁; **2a**: L=PPh₃, R/R'=Me/Ph; **2b**: L=PPh₃, R/R'=Me/C₅H₁₁). PhSC≡CSiMe₃ reacts with *trans*-[PtClH(PPh₃)₂] with splitting off the trimethylsilyl group to generate *trans*-[Pt{(E)-C(SPh)=CH₂}Cl(PPh₃)₂] (**2c**). Complex **1a** isomerizes in boiling CDCl₃ to form *trans*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PEt₃)₂] (**1b**). All compounds were characterized by microanalyses and ¹H-, ¹³C- and ³¹P-NMR spectroscopy. The structures of *cis*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PEt₃)₂] (**1a**) and *trans*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PPh₃)₂] · CHCl₃ (**2a**) have been determined by X-ray diffraction. Both complexes are square-planar; the P1-Pt-P2 angle in **1a** is widened (99.03(5)°). The planes of the vinyl ligand and the complex are nearly perpendicular (interplanar angles: 88.1(1)° (**1a**), 84.9(2)° (**2a**)). In complex **2a** a weak Pt–S interaction is observed (*d*(Pt···S)=3.008(2) Å).

Zusammenfassung

trans-[PtClHL₂] (L=PEt₃, PPh₃) reagiert mit Thioalkinen RSC≡CR' (R=Me, Ph; R'=Ph, C₅H₁₁) zu 1-Thioalk-1-enylplatin(II)-Komplexen *cis*-[Pt{(E)-C(SR)=CHR'}ClL₂] (**1a**: L=PEt₃, R/R'=Me/Ph; **2d**: L=PPh₃, R/R'=Me/Ph) und *trans*-[Pt{(E)-C(SR)=CHR'}ClL₂] (**1c**: L=PEt₃, R/R'=Me/C₅H₁₁; **2a**: L=PPh₃, R/R'=Me/Ph; **2b**: L=PPh₃, R/R'=Me/C₅H₁₁). PhSC≡CSiMe₃ setzt sich mit *trans*-[PtClH(PPh₃)₂] unter Abspaltung der Trimethylsilylgruppe zu *trans*-[Pt{(E)-C(SPh)=CH₂}Cl(PPh₃)₂] (**2c**) um. **1a** isomerisiert in siedendem CDCl₃ zu *trans*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PEt₃)₂] (**1b**). Alle Verbindungen sind durch Elementaranalyse sowie ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstrukturen von *cis*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PEt₃)₂] (**1a**) und *trans*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PPh₃)₂] · CHCl₃ (**2a**) sind röntgenkristallographisch ermittelt worden. Beide Komplexe sind quadratisch-planar, wobei der Winkel P1-Pt-P2 in **1a** auf 99.03(5)° aufgeweitet ist. Die Ebene des Vinyliganden steht annähernd senkrecht auf der Komplexebene (Interplanarwinkel: 88.1(1)° (**1a**), 84.9(2)° (**2a**)). In Komplex **2a** wird eine schwache Pt–S-Wechselwirkung beobachtet (*d*(Pt···S)=3.008(2) Å). © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Thioalkynes; Insertion reaction; Thioalkenyl complexes; Platinum; X-ray structures

1. Einleitung

Insertionsreaktionen von Alkinen in M–H- und M–C-Bindungen sind zum einen wichtige Elementarschritte bei homogen katalysierten Reaktionen in der Acetylen-

chemie und stellen zum anderen einen attraktiven Zugang zu Alkenylkomplexen dar [1–3]. Untersuchungen zur Regio- und Stereoselektivität derartiger Reaktionen sind zum Verständnis des Reaktionsablaufes und von Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei katalytischen Reaktionen unabdingbar. Während es zu nichtfunktionalisierten Alkinen zahlreiche diesbezügliche Arbeiten gibt [3–5], wurden Alkine des Typs R_nYC≡CR'

* Corresponding author. Tel.: +49 345 5525620; fax: +49 345 5527028.

($YR_n = NR_2, PR_2, OR, SR, \dots$; $R, R' = \text{Alkyl, Aryl, } \dots$) mit Lewis-basischen Heteroatomen bisher weniger in die Untersuchungen einbezogen [6]. Das ist nicht zuletzt durch die teilweise geringe Stabilität der funktionalisierten Alkine bedingt.

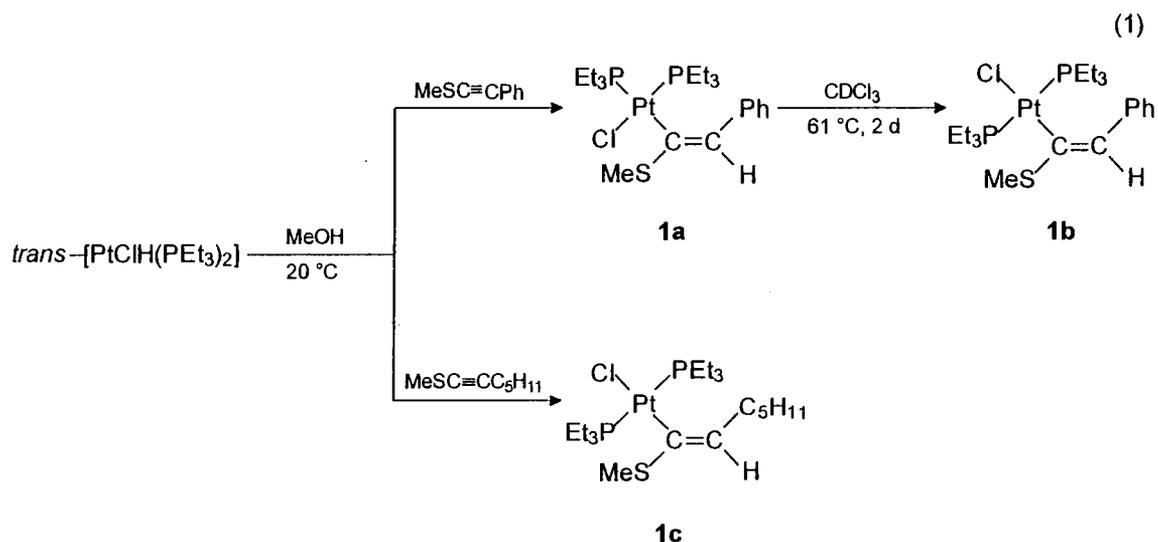
Wir berichten hier über die Reaktion von Thioalkinen $RSC\equiv CR'$ ($R = \text{Me, Ph}$; $R' = \text{Ph, C}_5\text{H}_{11}, \text{SiMe}_3$) mit *trans*-Chlorohydridobis(phosphin)platin(II)-Komplexen zu bislang nicht beschriebenen 1-Thioalk-1-enyl-Verbindungen von Platin(II). Zwei der erhaltenen Reaktionsprodukte, *cis*- $[Pt\{(E)\text{-C(SMe)=CHPh}\}Cl(PEt_3)_2]$

(**1a**) und *trans*- $[Pt\{(E)\text{-C(SMe)=CHPh}\}Cl(PPh_3)_2] \cdot CHCl_3$ (**2a**) werden auch strukturell charakterisiert, wobei sich bei **2a** Hinweise für eine unerwartete Pt–S-Wechselwirkung ergeben.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese von 1-Thioalk-1-enyl-platin(II)-Komplexen

Die Reaktion von *trans*-Chlorohydridobis(triethylphosphin)- und -bis(triphenylphosphin)platin(II)



	2a ^{a)}	2b	2c	2d ^{a)}
R	Me	Me	Ph	Me
R'	Ph	C ₅ H ₁₁	H ^{b)}	Ph

^{a)} kristallisiert als $CHCl_3$ -Addukt

^{b)} ausgehend von $PhSC\equiv C\text{SiMe}_3$

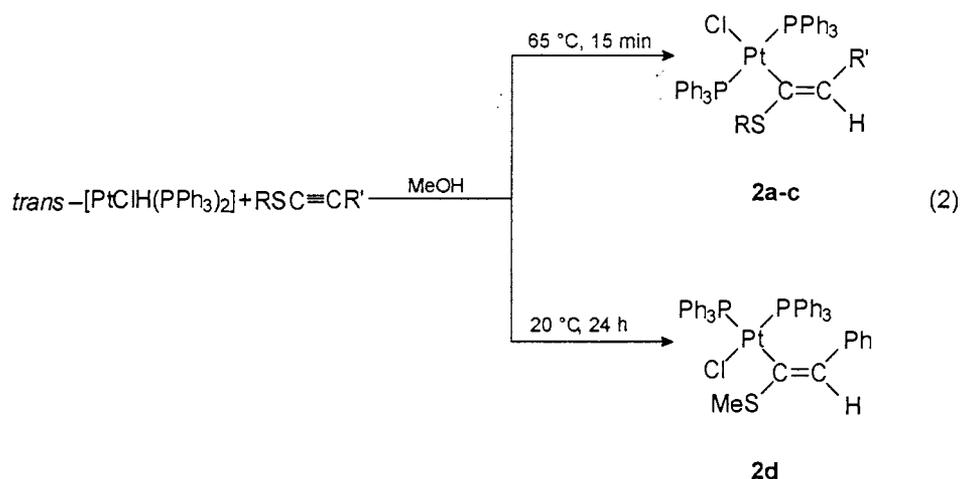


Tabelle 1

Ausgewählte chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) von 1-Thioalk-1-enyl-platin(II)-Komplexen

	1a	1b	1c	2a	2b	2c	2d
$\delta(^1\text{H}_{trans})$	6.76 ^a	6.51	5.12 ^d	5.44	4.40 ^d	4.50 ^f	5.90 ^h
$^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{trans})$	70.3	125.6	112.5	115.0	102.0	128.8	77.3
$\delta(^{13}\text{C1})$	156.5	134.9	125.0 ^e	141.2	— ^b	138.0	155.1
$^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	9.1/117.2	9.2	9.1	— ^b	— ^b	9.2	9.2/119.3
$\delta(^{13}\text{C2})$	120.7	118.8	116.8	119.9	118.4	107.8 ^g	119.5
$^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	— ^b	— ^b	3.2	2.5	3.5	3.1	— ^b
$\delta(^{31}\text{P})$	10.6/1.4 ^c	10.9	13.6	23.3	24.4	24.3	19.7/17.0 ^e
$^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$	1796/4034 ^c	2693	2746	3047	3096	3067	1795/4320 ^c

^a $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{trans}) = 17.9$ Hz.^b Nicht beobachtet.^c P *trans* zu C1/P *trans* zu Cl; $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 16$ –18 Hz.^d 't'; $N = 13$ Hz.^e $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}) = 1017.4$ Hz.^f H_{cis} : $\delta = 4.7$ ppm, $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{cis}) = 68.0$ Hz.^g $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}) = 40$ Hz.^h $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{trans}) = 18.8$ Hz.

mit Alkinen vom Typ $\text{RSC}\equiv\text{CR}'$ führt gemäß Gl. 1 bzw. 2 zu phosphinstabilisierten 1-Thioalk-1-enyl-platin(II)-Komplexen **1** bzw. **2**.

Zur Synthese von **2c** wird das leicht zugängliche und stabile silylierte Alkin $\text{PhSC}\equiv\text{CSiMe}_3$ eingesetzt. Die Trimethylsilylgruppe wird, wie auch in [7,8] beschrieben, im Verlauf der Reaktion abgespalten.

Mit Ausnahme der Umsetzungen mit $\text{MeSC}\equiv\text{CPh}$ erhält man in allen Fällen sowohl bei Raumtemperatur als auch beim Kochen unter Rückfluß die entsprechenden *trans*-Verbindungen. Die Reaktion von $\text{MeSC}\equiv\text{CPh}$ mit *trans*-[PtClH(PET₃)₂] liefert dagegen ausschließlich das *cis*-Isomere (**1a**), wie NMR-Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen. Dieses wandelt sich nach zweitägiger Reaktion in siedendem CDCl₃ in die thermodynamisch stabilere *trans*-Verbindung (**1b**) um. Setzt man *trans*-[PtClH(PPh₃)₂] mit $\text{MeSC}\equiv\text{CPh}$ um, so entsteht bei 20°C das *cis*- (**2d**) und bei 65°C das *trans*-Isomere (**2a**). Die Reaktionsprodukte fallen nach Umkristallisation aus Chloroform/Methanol als farblose bis schwach gelbe Kristalle (**1c**: hellgelbes Öl) in Ausbeuten um 75% (**1**) bzw. 40% (**2**) an, die um 180°C (**1a**, **2b**) bzw. 240°C (**2a**, **2c**, **2d**) schmelzen. Sie sind sowohl in Substanz als auch in Lösung luftstabil, lösen sich sehr gut in Chloroform und Aceton, mäßig in Ether und sind mit Ausnahme von **1c** unlöslich in Alkoholen.

Ein radikalischer Mechanismus der Bildung der Thioalkenylplatin-Komplexe ist offenbar auszuschließen. Am Beispiel der Umsetzung von *trans*-[PtClH(PET₃)₂] mit $\text{MeSC}\equiv\text{CPh}$ zu **1a** wurde gezeigt, daß Radikalinhibitoren (Hydrochinon, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol) keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben. In Benzol als aprotischem Lösungsmittel wird, wenn auch bedeutend langsamer als in Methanol, ausschließlich der Komplex **1a** gebildet. Im Unterschied

dazu setzt sich *trans*-[PtClH(PET₃)₂] mit $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ in Methanol zum (*Z*)-Isomeren *cis*-[Pt{(Z)-C(CO₂Me)=CHCO₂Me}Cl(PET₃)₂] um, während in Benzol ein Gemisch aus (*Z*)- und (*E*)-Isomeren entsteht. In Gegenwart von Radikalinhibitoren erniedrigt sich der Anteil des (*E*)-Isomeren *trans*-[Pt{(E)-C(CO₂Me)=CHCO₂Me}Cl(PET₃)₂] beträchtlich, was eine Radikalreaktion belegt [9].

Regio- und Stereoselektivität der Alkinaddition nach den Gleichungen 1 und 2 sind ungewöhnlich, wofür zwei Erklärungen in Betracht kommen. (i) Möglicherweise wird als Folge einer Präkoordination von $\text{RSC}\equiv\text{CR}'$ über den Schwefel an Platin zunächst das (*Z*)-Isomere ([Pt{(Z)-C(SR)=CHR'}ClL₂]) gebildet, das einer (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung unterliegt. Für derartige Isomerisierungen sind η^2 -Alkenyl-Zwischenstufen nachgewiesen worden [10]. Es ist aber auch nicht auszuschließen, daß (ii) primär eine oxidative Addition von $\text{RSC}\equiv\text{CR}'$ zu einer Platin(IV)-Zwischenstufe ([Pt(C≡CR')(SR)ClHL₂]) erfolgt, aus der durch 1,3-Hydridverschiebung ein Platin(II)-Vinylidenkomplex ([Pt(=C=CHR')(SR)ClL₂]) gebildet wird. 1,2-Verschiebung des SR-Liganden könnte schließlich zu den 1-Thioalk-1-enyl-Komplexen **1** und **2** führen. Die Möglichkeit der Übertragung eines Methylthio- auf einen Carbenliganden wird durch das Gleichgewicht zwischen den Komplexen [Cp(CO)Fe{=C(SMe)₂}(SMe)] und [Cp(CO)Fe{ η^2 -C(SMe)-C(SMe)₂}] bewiesen [11] und auch durch die Umsetzung von Carbin-Komplexen mit Elektrophilen RS⁺ nahegelegt [12]. Daß Thioalkine prinzipiell unter Spaltung der C–S-Bindung reagieren können, ist verschiedentlich beschrieben worden ([6]d); [13] und auch durch die Bildung von [Pt₂(PET₃)₄(μ -SPh)₂] [PF₆]₂ in einer Nebenreaktion bei der Umsetzung von *trans*-[PtH(MeOH)(PET₃)₂]PF₆ mit $\text{PhSC}\equiv\text{CSiMe}_3$ belegt [14].

2.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die Konstitution der in reiner Form isolierten Komplexe wird durch Elementaranalyse sowie ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR spektroskopische Untersuchungen belegt, vgl. die Zusammenstellung in Tabelle 1. Die Zuordnungen sind durch APT-Spektren (**1a**, **1c**, **2b**, **2d**) bzw. HETCOR-Experimente (**2a**, **2c**) sichergestellt. Die Phosphinteilspektren (^1H , ^{13}C) entsprechen hinsichtlich der chemischen Verschiebung, Signalmultiplizität und Kopplungskonstanten den Erwartungen. Die ^{31}P -NMR-Spektren belegen die angegebene *cis*- (**1a**, **2d**) bzw. *trans*-Geometrie (**1b–c**, **2a–c**). Bedingt durch den großen Unterschied im *trans*-Einfluß zwischen dem Alkenyl- und dem Chloroliganden ist die Kopplungskonstante $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ in der *trans*-P–Pt–C-Einheit wesentlich kleiner als die in der *trans*-P–Pt–Cl-Einheit (1796 Hz vs. 4034 Hz (**1a**), 1795 Hz vs. 4320 Hz (**2d**), vgl. Tabelle 1). ^{195}Pt – ^{13}C -Kopplungskonstanten wurden aus Intensitätsgründen nur bei **1c** und **2c** beobachtet.

Die Signale der Vinylprotonen H_{trans} von **1b–c** und **2a–c** erscheinen als Singulett ($\delta = 4.4\text{...}5.5$ ppm), dem ein Dublett überlagert ist ($^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) = 102\text{...}129$ Hz). In keinem Fall koppelt H_{trans} über 4 Bindungen mit den zum Alkenylteil *cis*-ständigen Phosphinen¹. Wohl aber tritt in **1a** und **2d** eine deutliche Kopplung zum *trans*-ständigen Phosphinliganden mit $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{trans}}) = 17.9$ (**1a**) bzw. 18.8 Hz (**2d**) auf. In **2c** ist die geminale Kopplungskonstante $^2J(^1\text{H}_{\text{cis}}, ^1\text{H}_{\text{trans}})$ wie auch bei analogen nicht schwefelfunktionalisierten Vinylkomplexen zu klein, um detektiert zu werden [15].

2.3. Molekülstrukturen von **1a** und **2a**

Die durch Röntgeneinkristallstrukturanalysen ermittelten Molekülstrukturen der Komplexe *cis*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PEt₃)₂] (**1a**) und *trans*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PPh₃)₂] · CHCl₃ (**2a**) sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie handelt es sich bei **1a** um den *cis*-Komplex, während im Falle von **2a** die *trans*-Verbindung vorliegt. Beide Komplexe enthalten η^1 -gebundene 1-Thioalk-1-enylliganden, die bezüglich der Doppelbindung als (*E*)-Isomere vorliegen. Die zentrale PtCICIP₂-Einheit in **2a** ist fast exakt quadratisch-planar (Winkelsumme um Pt: 359.8°) mit annähernd rechten C–Pt–P- bzw. Cl–Pt–P-Winkeln (88.28(4)°... 91.3(1)°). Komplex **1a** ist gleichfalls eben (Winkel-

summe um Pt: 360.0°), aber der Winkel P1–Pt–P2 ist mit 99.03(5)° aus sterischen Gründen stark aufgeweitet. Erwartungsgemäß ist in beiden Komplexen das Vinylsystem V (zur Definition der Ebenen vgl. Tabelle 3) eben. Diese Ebene steht annähernd senkrecht auf der Komplexebene K. Der Winkel zwischen den Ebenen des Vinylsystems V und des Phenylsubstituenten Ph beträgt im *trans*-Komplex **2a** 10.4(4)° und im *cis*-Komplex **1a** 31.8(2)°. Das schließt bei **1a** eine Konjugation zwischen den π -Systemen der Phenyl- und Vinylgruppe aus, nicht aber in **2a**. In Übereinstimmung damit ist die Bindungslänge C2–C4 in **2a** signifikant kürzer als in **1a** (1.430(1) Å vs. 1.479(8) Å). In Tabelle 3 sind für beide Komplexe die Torsionswinkel (absolute Werte) C3–S–C1–C2 und C3–S–C1–Pt angegeben, um die Konformation der am Schwefel gebundenen Methylgruppe zu charakterisieren. Im *cis*-Komplex **1a** nehmen die Methylgruppe und Platin eine Konformation ein, die zwischen einer ekliptischen (*sp*, 0°)² und einer windschiefen (*sc*, 60°) liegt (Torsionswinkel: 29.3°), während die Konformation der Methyl- und Vinylgruppe zwischen einer teilweise verdeckten (*ac*, 120°) und gestaffelten (*ap*, 180°) liegt (Torsionswinkel: 153.9(4)°). Völlig anders stellt sich das Bild beim *trans*-Komplex **2a** dar: Die Konformation der Methylgruppe zum Platin bzw. zur Vinylgruppe ist nahezu (Abweichung < 3°) ekliptisch (*sp*, 0°) bzw. gestaffelt (*ap*, 180°), so daß der gesamte Thioalkenyl ligand eben ist. (Die größte Abweichung aus der Ebene weist C3 mit

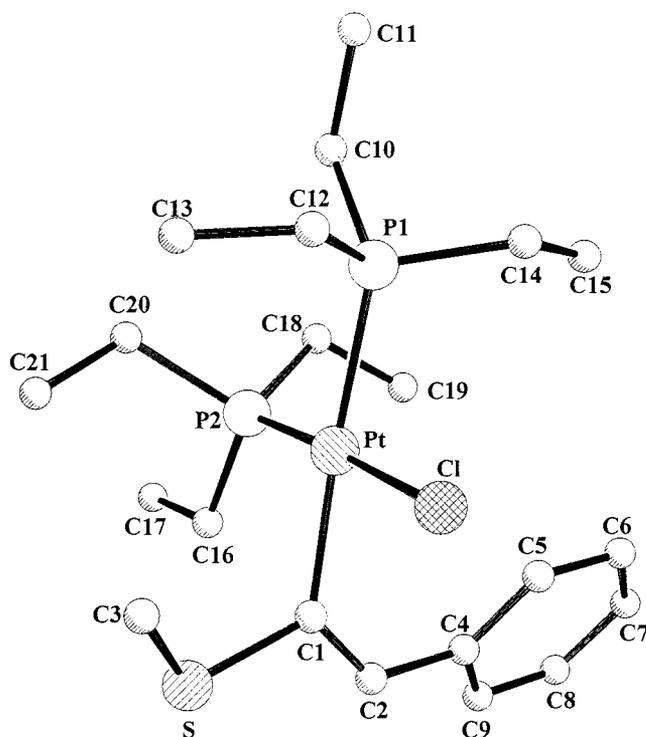


Abb. 1. Molekülstruktur von *cis*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PEt₃)₂] (**1a**) ohne Wasserstoffatome.

¹ Für derartige Kopplungskonstanten sind gelegentlich Werte um 1–3 Hz [4,15] gefunden worden.

² Hier und im folgenden sind die Konformationen durch die Symbole von Klyne und Prelog sowie die (idealen) Torsionswinkel (absolute Werte) charakterisiert.

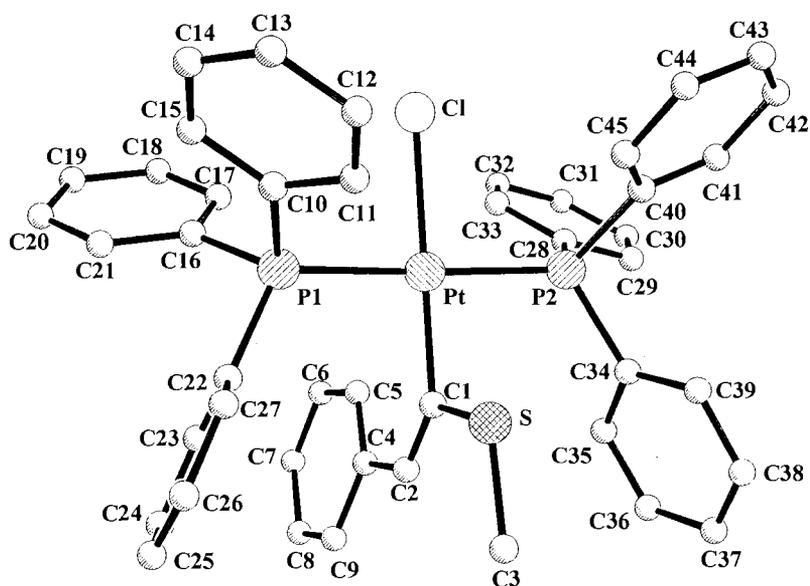


Abb. 2. Molekülstruktur von *trans*-[Pt{(E)-C(SMe)=CHPh}Cl(PPh₃)₂] · CHCl₃ (**2a**) ohne Wasserstoffatome und Solvatmolekül.

0.178(8) Å auf.). Diese Konformation hat eine Pt···S-Wechselwirkung zur Folge, denn der Pt···S-Abstand mit 3.008(2) Å deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Platin und Schwefel (3.52 Å) [16]. Weiterhin ist der Winkel Pt–C1–S mit 105.4(3)° sehr viel kleiner als der erwartete Winkel von 120°, der ziemlich genau (119.0(3)°) in **1a** gefunden wird.

3. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt, die Aufarbeitung erfolgte ohne Schutzgas. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden vorgetrocknet. Methanol ist über Natriumborhydrid/Eisenphthalocyanin destilliert worden. Die als Edukte verwendeten *trans*-Chlorohydridobis(phosphin)platin(II)-Komplexe wurden nach Literaturvorschriften dargestellt [17–19]. In Anlehnung an [20] sind MeSC≡C(CH₂)₄Me, MeSC≡CPh und PhSC≡CSiMe₃ durch Umsetzung von LiC≡C(CH₂)₄Me, LiC≡CPh bzw. LiC≡CSiMe₃ mit MeSSMe bzw. PhSSPh in THF bei –78°C dargestellt worden.

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten Gemini 200, Gemini 400 und Unity 500 der Firma VARIAN in CDCl₃ bei Raumtemperatur aufgenommen (Referenz: δ(¹H) = 7.24 ppm für die Restprotonen des Lösungsmittels; δ(¹³C) = 77.0 ppm für CDCl₃; δ(³¹P) = 0 ppm für 85%ige H₃PO₄ (extern)). Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Fachbereiches Chemie der Universität Halle durchgeführt.

3.1. [Pt{C(SMe)=CHR'}Cl(PEt₃)₂] (**1a,b**: R' = Ph, **1c**: R' = C₅H₁₁)

Zu einer Lösung von *trans*-[PtClH(PEt₃)₂] (100 mg, 0.21 mmol) in 2 bis 3 ml Methanol tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur den dreifachen Überschuß des jeweiligen Alkyls MeSC≡CR' (0,63 mmol). Der mikrokristalline Niederschlag von **1a** wird nach 5 Minuten abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisation aus Chloroform/

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in **1a** und **2a**

	1a	2a
Pt–P1	2.349(1)	2.303(1)
Pt–P2	2.240(1)	2.315(1)
Pt–Cl	2.383(1)	2.394(1)
Pt–C1	2.063(5)	2.009(5)
C1–C2	1.327(8)	1.336(8)
C2–C4	1.479(8)	1.430(1)
C1–S	1.775(5)	1.766(6)
P1–Pt–P2	99.03(5)	176.88(4)
P1–Pt–Cl	84.47(5)	88.28(4)
P1–Pt–C1	170.3(1)	90.20(1)
P2–Pt–Cl	176.48(5)	90.05(4)
P2–Pt–C1	90.4(1)	91.29(1)
Cl–Pt–C1	86.1(1)	176.1(2)
S–C1–C2	113.4(4)	123.3(4)
Pt–C1–C2	127.5(4)	131.3(5)
C1–C2–C4	129.5(5)	129.1(5)
S–C1–Pt	119.0(3)	105.4(3)
C3–S–C1	106.0(3)	106.2(4)

Tabelle 3

Ausgewählte Interplanar-^a und Torsionswinkel [°] bei 1-Thioalk-1-enyl-platin(II)-Komplexen **1a** und **2a**

	1a	2a
V/K	88.1(1)	84.9(2)
V/Ph	31.8(2)	10.4(4)
C3–S–C1–Pt	29.3(4)	177.4(5)
C3–S–C1–C2	153.9(4)	2.9(7)

^a Ebene V: C1C2SPtC4; Ebene K: PtClP1P2C1; Ebene Ph: C4–C9.

Methanol im Verhältnis 1:3 erhält man **1a** in gut ausgebildeten farblosen Kristallen (Ausbeute: 85%). Die klare Reaktionslösung von **1c** wird nach 24 Stunden zur Trockne eingengt und das erhaltene gelbe Öl einige Stunden im Vakuum belassen (Ausbeute: ca. 60%). **1b** erhält man durch zweitägiges Kochen einer Lösung von **1a** in CDCl₃.

In analoger Weise sind die Umsetzungen von *trans*-[PtClH(PET₃)₂] mit MeSC≡CPh in Gegenwart von Radikalinhibitoren (Lösungsmittel: Methanol; 11 bzw. 50 mol-% Hydrochinon, 11 mol-% 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol) und in Benzol (25°C/11 Tage; 70°C/1 Tag) durchgeführt worden.

1a: ¹H-NMR (200 MHz): δ = 0.86 (dt, ³J(PH) = 16.9 Hz, ³J(HH) = 7.7 Hz, 9H, PCH₂CH₃), 1.15 (dt, ³J(PH) = 16.0 Hz, ³J(HH) = 7.7 Hz, 9H, PCH₂CH₃), 1.85 (m, 12H, PCH₂), 2.35 (s, 3H, SCH₃), 6.76 (d, ⁴J(PH) = 17.9 Hz, [³J(PtH) = 70.3 Hz]³, 1H, H_{trans}), 6.97 (1H, H_p), 7.14 (2H, H_m), 7.98 ppm (2H, H_o). ¹³C-NMR (50 MHz): δ = 7.6 (d, ²J(PC) = 2.7 Hz, [³J(PtC) = 31.0 Hz], PCH₂CH₃), 7.9 (d, ²J(PC) = 1.7 Hz, [³J(PtC) = 15.7 Hz], PCH₂CH₃), 14.3 (d, ¹J(PC) = 28.1 Hz, [²J(PtC) = 20.0 Hz], PCH₂), 16.5 (dd, ¹J(PC) = 41.0 Hz, ³J(PC) = 3.0 Hz, [²J(PtC) = 51.8 Hz], PCH₂), 17.3 (d, ⁴J(PC) = 3.8 Hz, SCH₃), 120.7 (s, C₂), 123.8 (s, C_p), 127.3 (s, C_m), 127.3 (s, C_o), 142.8 (d, ⁴J(PC) = 4.5 Hz, C_i), 156.5 ppm (dd, ²J(PC) = 117.2 Hz, ²J(PC) = 9.1 Hz, C₁). ³¹P-NMR (121 MHz): δ = 10.6 (d, ²J(PP) = 18.3 Hz, [¹J(PtP) = 1796 Hz], *P trans* zu C₁), 1.4 ppm (d, ²J(PP) = 17.1 Hz, [¹J(PtP) = 4034 Hz], *P trans* zu Cl). Gef.: C, 40.82; H, 6.36; S, 5.31; Cl, 5.79%. C₂₁H₃₉P₂ClSPt (616.28). Ber.: C, 40.94; H, 6.38; S, 5.20; Cl, 5.75%. Fp. = 179–180°C.

1b: ¹H-NMR (200 MHz): δ = 1.09 (m, 18H, PCH₂CH₃), 1.74 (m, 6H, PCH₂), 1.81 (m, 6H, PCH₂), 2.25 (s, 3H, SCH₃), 6.51 (s, [³J(PtH) = 125.6 Hz], 1H, H_{trans}), 7.06 (1H, H_p), 7.22 (2H, H_m), 8.29 ppm (2H, H_o). ¹³C-NMR (50 MHz): δ = 8.0 (s, [³J(PtC) = 22.2

³ Die in eckigen Klammern angegebenen Kopplungskonstanten beziehen sich hier und im folgenden auf die Satellitenspektren des Platin-195.

⁴ X-Teile durch Überlagerung eines AA'X (A = ³¹P, X = ¹³C) und AA'MX-Spektrums (M = ¹⁹⁵Pt).

Tabelle 4

Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturbestimmung von **1a** und **2a**

Verbindung	1a	2a
Summenformel	C ₂₁ H ₃₉ ClP ₂ SPt	C ₄₅ H ₃₉ ClP ₂ SPt · CHCl ₃
<i>T</i> [K]	293(2)	293(2)
Kristallgröße [mm]	0.53 × 0.15 × 0.15	0.20 × 0.20 × 0.20
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> ₂ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	8.0775(7)	14.010(3)
<i>b</i> [Å]	31.167(4)	11.235(4)
<i>c</i> [Å]	10.525(1)	27.967(7)
<i>β</i> [°]	106.797(7)	96.56(3)
<i>V</i> [Å ³]	2536.6(5)	4373(2)
<i>Z</i>	4	4
<i>ρ</i> _{ber} [g cm ⁻³]	1.613	1.555
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	5.850	3.605
<i>θ</i> -Bereich [°]	1.31–27.49	2.33–25.00
Gemessene Reflexe	7367	27121
Unabhängige Reflexe	5809	7518
Davon beobachtet	4662	5918
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]		
Verfeinerte Parameter	246	487
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0333	0.0323
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.150	0.961
<i>wR</i> ₂ , alle Daten	0.0769	0.0794
Restelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	–0.572/1.019	–1.145/1.568

Hz], PCH₂CH₃), 13.5 (virt. quint.⁴, PCH₂), 18.0 (s, [³J(PtC) = 85.5 Hz], SCH₃), 118.8 (s, C₂), 124.1 (s, C_p), 126.1 (s, C_m), 127.9 (s, C_o), 134.9 (t, ²J(PC) = 9.2 Hz, C₁), 140.8 ppm (s, C_i). ³¹P-NMR (81 MHz): δ = 10.9 ppm (s, [¹J(PtP) = 2693 Hz]). Gef.: C, 41.48; H, 6.34; S, 5.18; Cl, 6.66%. C₂₁H₃₉P₂ClSPt (616.28). Ber.: C, 40.94; H, 6.38; S, 5.20; Cl, 5.75%. Fp. = 135°C.

1c: ¹H-NMR (300 MHz): δ = 0.82 (t, ³J(HH) = 6.6 Hz, 3H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.07 (m, 18H, PCH₂CH₃), 1.23 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.86 (m, breit, 12H, PCH₂), 2.35 (s, 3H, SCH₃), 2.18 (m, 2H, (C = CHCH₂), 5.12 ppm ('t', *N* = 13 Hz, [³J(PtH) = 112.5 Hz], 1H, H_{trans}). ¹³C-NMR (126 MHz): δ = 7.9 (s, [³J(PtC) = 26.0 Hz], PCH₂CH₃), 13.0 (virt. quint.⁴, PCH₂), 13.9 (s, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 17.5 (s, [³J(PtC) = 81.8 Hz], SCH₃), 22.6 (s, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 29.7 (s, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 32.1 (s, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 37.3 (s, [³J(PtC) = 92.8 Hz], C = CHCH₂), 116.8 (t, ³J(PC) = 3.2 Hz, C₂), 125.0 ppm (t, ²J(PC) = 9.1 Hz, [¹J(PtC) = 1017.4 Hz], C₁). ³¹P-NMR (121 MHz): δ = 13.6 ppm (s, [¹J(PtP) = 2746 Hz]). Gef.: C, 38.59; H, 7.65; S, 5.36; Cl, 5.93%. C₂₀H₄₅P₂ClSPt (610.14). Ber.: C, 39.37; H, 7.43; S, 5.26; Cl, 5.81%.

3.2. [Pt{C(SR)=CHR'}Cl(PPh₃)₂] (**2a,d**):

R/R' = Me/Ph, **2b**: Me/C₅H₁₁, **2c**: Ph/H

Eine Suspension von *trans*-[PtClH(PPh₃)₂] (100 mg, 0,13 mmol) in 10 ml Methanol wird unter Rühren mit

dem dreifachen Überschuß des jeweiligen Alkins $RSC\equiv CR'$ (**2a**, **2b**) bzw. $PhSC\equiv CSiMe_3$ für **2c** (0.39 mmol) versetzt und 15 Minuten am Rückfluß gekocht, wobei nach kurzer Zeit vollständige Auflösung der Ausgangsverbindung eintritt. Der über Nacht bei $-30^\circ C$ ausgefallene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. **2** läßt sich aus Chloroform/Methanol im Verhältnis 1:3 umkristallisieren (Ausbeute: **2a**: 45%, **2b**: 45%, **2c**: 35%). Zur Synthese von **2d** wird der für **2a** beschriebene Reaktionsansatz 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der schwach gelbe Niederschlag wird abfiltriert und wie oben beschrieben aufgearbeitet (Ausbeute **2d**: 40%).

2a: 1H -NMR (400 MHz): $\delta = 1.26$ (s, 3H, SCH_3), 5.44 (s, [$^3J(PtH) = 115.0$ Hz], 1H, H_{trans}), 6.96 (1H, H_p), 7.06 (2H, H_m), 7.33 (m, 18H, PPh_3), 7.67 (m, 12H, PPh_3), 7.97 ppm (2H, H_o). ^{13}C -NMR (126 MHz): $\delta = 17.1$ (s, SCH_3), 119.9 (t, $^3J(PC) = 2.5$ Hz, C2), 123.8 (s, C_p), 126.3 (s, C_o), 127.4 (s, C_m), 127.5 129.9 130.2 135.1 (PPh_3), 140.9 (s, C_i), 141.2 ppm (s, C1). ^{31}P -NMR (81 Hz): $\delta = 23.3$ ppm (s, [$^1J(PtP) = 3047$ Hz]). Gef.: C, 52.79; H, 3.87; S, 3.06; Cl, 13.27%. $C_{46}H_{40}P_2Cl_4SPt$ (1023.73). Ber.: C, 53.97; H, 3.94; S, 3.13; Cl, 13.85%. Fp. = 246–248°C.

2b: 1H -NMR (500 MHz): $\delta = 0.67$ (quint., $^3J(HH) = 7.6$ Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 0.77 (t, $^3J(HH) = 7.6$ Hz, 3H, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 0.94 (quint., $^3J(HH) = 7.6$ Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.06 (sext., $^3J(HH) = 7.6$ Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.33 (s, 3H, SCH_3), 1.85 (m, 2H, C = $CHCH_2$), 4.40 (t', $N = 13$ Hz, [$^3J(PtH) = 102.0$ Hz]), 1H, H_{trans}), 7.36 (m, 18H, PPh_3), 7.74 ppm (m, 12H, PPh_3). ^{13}C -NMR (126 MHz): $\delta = 14.1$ (s, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 17.2 (s, SCH_3), 22.5 (s, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 28.7 (s, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 32.0 (s, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 36.8 (s, C = $CHCH_2$), 118.4 (t, $^3J(PC) = 3.5$ Hz, C2), 127.5 130.1 130.4 135.1 ppm (PPh_3). ^{31}P -NMR (81 Hz): $\delta = 24.4$ ppm (s, [$^1J(PtP) = 3096$ Hz]). Gef.: C, 58.10; H, 4.98; S, 3.57; Cl, 4.22%. $C_{44}H_{45}P_2ClSPt$ (898.39). Ber.: C, 58.81; H, 5.05; S, 3.57; Cl, 3.94%. Fp. = 185°C.

2c: 1H -NMR (200 MHz): $\delta = 4.50$ (s, [$^3J(PtH) = 128.8$ Hz], 1H, H_{trans}), 4.70 (s, [$^3J(PtH) = 68.0$ Hz], 1H, H_{cis}), 6.2 (2H, H_o), 6.9 (1H, H_p), 7.0 (2H, H_m), 7.3 (m, 18H, PPh_3), 7.67 ppm (m, 12H, PPh_3). ^{13}C -NMR (101 MHz): $\delta = 107.8$ (t, $^3J(PC) = 3.1$ Hz, [$^2J(PtC) = 40$ Hz], C2), 127.3 (s, C_m), 127.8 130.3 130.4 135.4 (PPh_3), 134.0 (s, C_i), 134.8 (s, C_o), 138.0 ppm (t, $^2J(PC) = 9.2$ Hz, C1). ^{31}P -NMR (81 Hz): $\delta = 24.3$ ppm (s, [$^1J(PtP) = 3067$ Hz]). Gef.: C, 58.17; H, 4.21; S, 3.16; Cl, 4.86%. $C_{44}H_{37}P_2ClSPt$ (890.32). Ber.: C, 59.36; H, 4.19; S, 3.60; Cl, 3.98%. Fp. = 237–238°C.

2d: 1H -NMR (200 MHz): $\delta = 1.87$ (s, 3H, SCH_3), 5.90 (d, $^4J(PH_{trans}) = 18.8$ Hz, [$^3J(PtH_{trans}) = 77.3$ Hz], 1H, H_{trans}), 7.00–7.33 (m, 33H, $PPh_3 + H_m + H_p$), 7.92 ppm (2H, H_o). ^{13}C -NMR (101 MHz): $\delta = 17.0$ (d, $^4J(PC) = 4.6$ Hz, SCH_3), 119.5 (s, C2), 124.0 (s, C_p),

127.7, 127.8, 130.7, 134.9 (PPh_3), 128.4 (s, C_m), 129.8 (s, C_o), 142.6 (d, $^4J(PC) = 4.6$ Hz, C_i), 155.1 ppm (dd, $^2J(PC) = 119.3$ Hz, $^2J(PC) = 9.2$ Hz, C1). ^{31}P -NMR (81 MHz): $\delta = 19.7$ (d, $^2J(PP) = 17.1$ Hz, [$^1J(PtP) = 1795$ Hz], P_{trans} zu C1), 17.0 ppm (d, $^2J(PP) = 15.9$ Hz, [$^1J(PtP) = 4320$ Hz], P_{trans} zu Cl). Gef.: C, 56.32; H, 4.10; S, 3.24; Cl, 10.78%. $C_{46}H_{39}P_2Cl_4SPt$ (1023.73). Ber.: C, 53.97; H, 3.84; S, 3.13; Cl, 13.85%. Fp. = 244°C.

3.3. Kristallstrukturanalysen von **1a** und **2a**

Die Einkristallstrukturuntersuchungen wurden an einem STOE-STADI4- (**1a**) bzw. einem STOE-IPDS-Diffraktometer (**2a**) (Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073$ Å) durchgeführt. Die Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Strukturlösung gelang mit direkten Methoden (SHELXS-86 [21]). Die Strukturverfeinerung erfolgte gegen F^2 in der vollen Matrix (SHELXL-93 [22]). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome befinden sich in Positionen, die nach geometrischen Gesichtspunkten berechnet wurden. Sie sind mit einem isotropen Auslenkungsparameter versehen worden, der dem 1.5-fachen (**1a**) bzw. 1.2-fachen (**2a**) des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter des C-Atoms, an das sie gebunden sind, entspricht. Einzige Ausnahme bildet H2 in **1a**, dessen Lage einer Differenzfouriersynthese entnommen und welches isotrop verfeinert wurde.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-407670 (**1a**), CSD-407671 (**2a**) angefordert werden.

Anerkennung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen Merck (Darmstadt) und Degussa (Hanau) danken wir für Chemikalienspenden.

Bibliographie

- [1] (a) B. Cornils, W.A. Herrmann (Herausg.), Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, VCH, Weinheim, 1996. (b) G.G. Melikyan, K.M. Nicholas in: P.J. Stang, F. Diederich (Herausg.), Modern Acetylene Chemistry, VCH, Weinheim, 1995, S. 99.
- [2] D. Seyferth, Progr. Inorg. Chem. 3 (1962) 129.
- [3] (a) K.V. Werner, in: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, 1986, XIII/9a, 4. Aufl., S. 670. (b) F.R. Hartley, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Herausg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, vol. 6, Perga-

- mon, Oxford, 1982, S. 471. (c) G.K. Anderson, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Herausg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 9, Pergamon, Oxford, 1995, S. 431.
- [4] H.C. Clark, C.S. Wong, *J. Organomet. Chem.* 92 (1975) C31.
- [5] T.G. Attig, H.C. Clark, C.S. Wong, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 189.
- [6] (a) R.D. Adams, G. Chen, L. Chen, M.P. Pompeo, J. Yin, *Organometallics* 10 (1991) 2541. (b) C.J. Adams, M.I. Bruce, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Organomet. Chem.* 423 (1992) 83. (c) A.A. Cherkas, S. Doherty, M. Cleroux, G. Hogarth, L.H. Randall, S.M. Breckenridge, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics* 11 (1992) 1701. (d) S. Jeannin, Y. Jeannin, F. Robert, C. Rosenberger, *J. Organomet. Chem.* 480 (1994) 111. (e) C. Rosenberger, N. Steunou, S. Jeannin, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* 494 (1995) 17.
- [7] H.C. Clark, V.K. Jain, G.S. Rao, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 275.
- [8] A.M.A. Aisa, F.W. Heinemann, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 1946.
- [9] H.C. Clark, C.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7073.
- [10] R.S. Tanke, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7984.
- [11] G.N. Glavee, R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3598.
- [12] (a) F.R. Kreißl, N. Ullrich, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1487. (b) F.R. Kreißl, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich, H. Keller, J. Ostermeier, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* 126 (1993) 1609.
- [13] S. Jeannin, Y. Jeannin, F. Robert, C. Rosenberger, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 243.
- [14] C. Bruhn, S. Becke, D. Steinborn, *Acta Crystallogr.* (1997) im Druck.
- [15] H.C. Clark, G. Ferguson, A.B. Goel, E.G. Janzen, H. Ruegger, P.Y. Siew, C.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6961.
- [16] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [17] W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, in: G. Brauer (Herausg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 3, Enke, Stuttgart, 1981, S. 2016.
- [18] G.W. Parshall, *Inorg. Synth.* 12 (1970) 26.
- [19] J. Chatt, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.* (1962) 5075.
- [20] (a) B.J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, London, 1988, S. 135. (b) W. Siebert, W.E. Davidsohn, M.C. Henry, *J. Organomet. Chem.* 15 (1968) 69.
- [21] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen 1986.
- [22] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.