

Ein- und zweikernige Palladiumkomplexe mit CS_2 und PR_3CS_2 als Liganden [1]

Mono- and Binuclear Palladium Complexes with CS_2 and PR_3CS_2 as Ligands [1]

Werner Bertleff und Helmut Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Herrn Prof. Dr. R. Hoppe zum 60. Geburtstag am 29. 10. 1982 gewidmet

Z. Naturforsch. **37b**, 1294–1300 (1982); eingegangen am 11. Juni 1982

Carbondisulfidebis(phosphane)palladium Complexes, Synthesis, Reactivity,
Binuclear Palladium Complexes

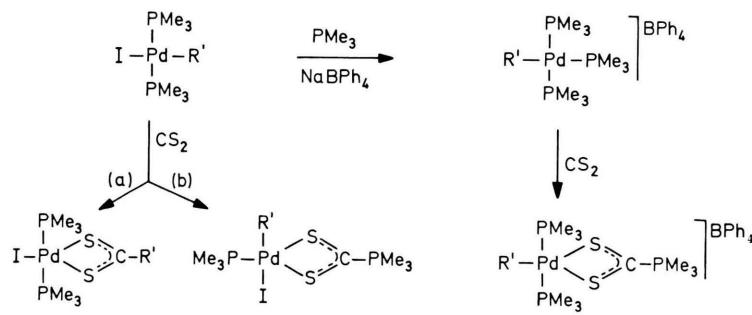
The compounds $\text{Pd}(\text{PPri}_3)_n$ ($n = 2$ or 3) and $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$ react with CS_2 to give the mononuclear complexes $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$. In the reactions of $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ and $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ with CS_2 binuclear complexes $[(\text{PR}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPR}_3)]_2$ containing bridging phosphoniodithiocarboxylates as ligands are formed. $[(\text{PMe}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)]_2$ is also obtained from $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ ($\text{PR}_3 = \text{PPri}_3$, PMePh_2 , PPh_3) and PMe_3 . The reactions of $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ with the zwitter ions PMe_3CS_2 and $\text{PMe}_2\text{Ph}\text{CS}_2$ lead to binuclear compounds $[(\text{PR}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPR}'_3)]_2$ ($\text{PR}_3 = \text{PPri}_3$, PMe_2Ph , PMePh_2 , PPh_3 ; $\text{PR}'_3 = \text{PMe}_3$, and $\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$; $\text{PR}'_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$). $[(\text{PMe}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)]_2$ reacts with PMe_3 with cleavage of the phosphoniodithiocarboxylate bridges to give $(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)$. The formation of $(\text{PMe}_3)\text{Ni}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)]_2$ from $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ and PMe_3CS_2 is also described.

1. Einführung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Fixierung CO_2 -analoger Moleküle an Übergangsmetalle hatten wir uns kürzlich auch mit Reaktionen von Palladium(II)-Komplexen des allgemeinen Typs *trans*- $[(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\text{R}')\text{X}]$ und $[(\text{PR}_3)_3\text{PdR}']\text{X}$ mit CS_2 beschäftigt [2, 3]. Dabei stellten wir fest, daß die strukturell sehr ähnlichen Komplexe *trans*- $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{I}]$ und *trans*- $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{COCH}_3)\text{I}]$ [4] unter gleichen Bedingungen mit Kohlenstoffdisulfid sehr unterschiedlich reagieren. Während die Umsetzung des Methylpalladium-Komplexes mit CS_2 zu einer Insertion des Heteroallens in die $\text{Pd}-\text{CH}_3$ -Bindung führt, findet bei der Reaktion des

Acetyl-palladium-Komplexes eine Einschiebung von CS_2 in eine der beiden $\text{Pd}-\text{PMe}_3$ -Bindungen statt [2]. Im letzteren Fall bildet sich also ein Produkt, welches das auch in freier Form sehr stabile Zwitterion ${}^\circ\text{PMe}_3\text{CS}_2{}^\ominus$ (im folgenden stets gemäß PR_3CS_2 abgekürzt) als Ligand enthält. Auch bei den Reaktionen der Komplexkationen $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdR}']^\oplus$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5 , COCH_3) mit CS_2 werden Palladium(II)-Verbindungen mit koordiniertem PMe_3CS_2 gebildet [2].

Aufbauend auf diesen Ergebnissen, die im Schema 1 zusammengefaßt sind, interessierte es uns zu erfahren, wie sich der Palladium(O)-Komplex $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ gegenüber CS_2 verhält. Baird und Wil-



Schema 1. [(a): $\text{R}' = \text{Me}$; (b): $\text{R}' = \text{COMe}$]

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Werner.

kinson hatten bereits früher gezeigt [5], daß bei der Umsetzung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit CS_2 die Verbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ entsteht, in der ein gewinkeltes, über C und S gebundenes Kohlenstoffdisulfid-Molekül vorliegt [6]. Analoge Komplexe könnten sich auch ausgehend von $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ und dessen Homologen $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PMePh_2) sowie der koordinativ ungesättigten Komplexe $\text{Pd}(\text{PPr}^i_3)_n$ ($n = 2$ oder 3) und CS_2 bilden. Die Alternative wäre, daß wiederum eine Einschiebung des Kohlenstoffdisulfids in eine Pd-PR_3 -Bindung erfolgt.

In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß bei der Einwirkung von CS_2 auf $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ beide Reaktionswege beschritten werden und daß darüberhinaus auch eine Umwandlung einkerniger $\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ - in zweikernige $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPR}_3)$ -Komplexe möglich ist. Über einen Teil dieser Resultate haben wir bereits kurz in einem zusammenfassenden Artikel berichtet [7].

2. Reaktionen von $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ mit CS_2

Der 14-Elektronen-Komplex $\text{Pd}(\text{PPr}^i_3)_2$ bildet erwartungsgemäß mit CS_2 unter Addition des Kohlenstoffdisulfids an das Metall die orangefarbene, kurzzeitig luftstabile Verbindung $(\text{PPr}^i_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ (**1**). Diese entsteht auch bei der Umsetzung des 16-Elektronen-Komplexes $\text{Pd}(\text{PPr}^i_3)_3$ mit CS_2 . In diesem Fall müssen die Reaktionspartner exakt im Verhältnis 1:1 eingesetzt werden, da sonst das freiwerdende Triisopropylphosphan mit überschüssigem CS_2 das Zwitterion $\text{PPr}^i_3\text{CS}_2$ bildet, das von **1** nur sehr schwer abgetrennt werden kann.

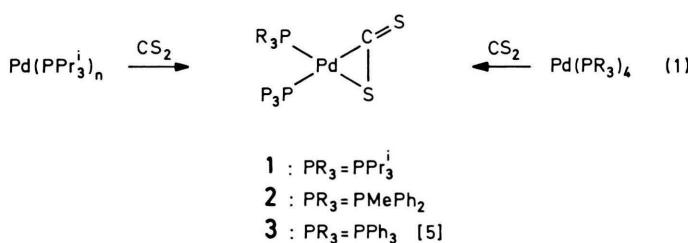
Von den verwendeten 18-Elektronen-Komplexen $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$ reagiert (außer $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [5]) nur die Verbindung $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$ mit CS_2 unter Bildung eines einkernigen Produktes der Zusammensetzung $(\text{PMePh}_2)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ (**2**). Das IR-Spektrum dieses Komplexes zeigt ebenso wie das Spektrum von **1** und dasjenige von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ (**3**) eine recht intensive CS-Valenzschwingung bei $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$.

Die das Vorliegen einer exocyclischen $\text{C}=\text{S}$ -Bindung belegt [5, 8]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** beobachtet man für die P-CH_3 -Protonen ein etwas verbreiteretes Dublett, das durch eine sehr kleine P-P-Kopplung (als Folge der *cis*-Anordnung der Phosphanliganden) bedingt ist. Bei einem größeren Wert von $J(\text{PP})$ wäre ein Dublett von Doublets mit starkem Dacheffekt zu erwarten [9].

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von **1**, **2** und **3** ergeben überraschenderweise ein teilweise etwas verbreitetes Singulett, obwohl die beiden Phosphoratome nicht äquivalent sind. Offensichtlich ist jedoch der Unterschied in der chemischen Verschiebung so gering, daß an Stelle von 2 Signalen nur ein Signal beobachtet wird. Die Annahme einer fluktuierenden Struktur für die Pd-CS_2 -Einheit ist wenig wahrscheinlich, da für den zu **3** analogen Platinkomplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)$ durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen eine starre Anordnung der Liganden auch in Lösung bewiesen ist.

Die mit **1** und **2** verwandten Verbindungen $(\text{PCy}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ und $(\text{PEtPh}_2)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ wurden in jüngster Zeit von Uson *et al.* [11] beschrieben; ihre Synthese ist allerdings auf einem gänzlich anderen Weg, ausgehend von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ ($\text{dba} = \text{Dibenzylidenaceton}$), gelungen.

Völlig anders als $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$ reagieren $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ und $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ mit CS_2 . In beiden Fällen entstehen tiefrote Feststoffe, die sich im Gegensatz zu **2** nur in CH_2Cl_2 befriedigend lösen. Ihre Elementaranalysen entsprechen zwar der erwarteten Zusammensetzung $(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{CS}_2)$ bzw. $(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pd}(\text{CS}_2)$, doch zeigen sowohl die ^1H - als auch die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren, daß zwei sehr verschiedene Arten von Phosphanliganden vorliegen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Trimethylphosphan-Komplexes **4** beobachtet man z.B. zwei Doublets gleicher Intensität, von denen dasjenige bei höherem Feld (siehe Tab. I) einer an das Metall gebundenen PMe_3 -Gruppe entspricht. Das zweite Signal mit

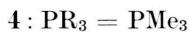
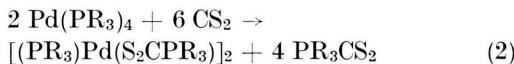


Tab. I. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **1**, **2**, **4–12** (^1H : in CH_2Cl_2 ; δ in ppm, TMS int.; ^{31}P : in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 10/1; δ in ppm, 85% H_3PO_4 ext.; J in Hz).

Komplex	$\delta(\text{PdPR}_3)$	J_{PH}	$\delta(\text{S}_2\text{CPR}'_3)$	J_{PH}	$\delta(\text{PdPR}_3)$	$\delta(\text{S}_2\text{CPR}'_3)$
1	1,22 dd (36 H) ^a 2,07 m (6 H)	14,0			44,44 s	
2	1,72 d (6 H) ^b 7,32 m (20 H)	6,8			8,95 s	
4	1,28 d (9 H)	6,8	1,99 d (9 H)	12,5	—21,30 s	13,10 s
5	1,32 d (3 H) 1,42 d (3 H) 7,35 m ^c	6,8 6,8 7,35 m ^c	2,10 d (3 H) 2,58 d (3 H)	13,0 13,0		
6	1,23 dd (9 H) ^a 1,25 dd (9 H) ^a	12,6 12,6	2,07 d ^d	13,0	47,99 s	11,81 s
7	7,04 m (15 H)		1,75 d (9 H)	13,0	26,41 s	13,07 s
8	1,95 d (3 H) 7,37 m (10 H)	6,0	1,80 d (9 H)	12,3	8,09 s	12,99 s
9	1,55 d (3 H) 1,60 d (3 H) 7,33 m (5 H)	6,6 6,6	1,92 d (9 H)	12,4		
10	1,72 d (3 H) 7,35 m ^c	6,4	2,05 d (3 H) 2,42 d (3 H) 7,35 m ^c	12,4 12,4		
11	1,47 vt ^e (18 H)		2,02 d (9 H)	13,0	—16,13 s	31,29 s
12	1,33 d (9 H)	8,0	1,85 d (9 H)	13,0	—13,56 s	27,61 s

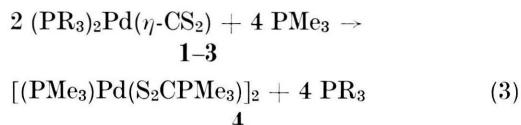
^a $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz; ^b verbreitertes Signal; Erklärung siehe Text. ^c Signale der Phenylprotonen von PdPR_3 und $\text{S}_2\text{CPR}'_3$ überlagern sich. ^d Signal der Methinprotonen von PdPPr'_3 liegt unter diesem Signal; ^e N = 9,8 Hz.

wesentlich größerer Kopplungskonstante weist auf ein stärker entschirmtes und damit nicht am Palladium koordiniertes Phosphanmolekül hin. Da die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstante dieses Signals nahezu identisch mit den Werten von PM_3CS_2 sind, nehmen wir an, daß in **4** neben einem PM_3 - noch ein Phosphoniiodithiocarboxylat-Ligand pro Metallatom gebunden ist. Das Auftreten von **2** Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum stimmt mit dieser Annahme überein. Aus der Molmassebestimmung von **4** schließen wir außerdem, daß ein Zweikernkomplex vorliegt, für den die in Gl. (2) angegebene Formel als gesichert angesehen werden kann. Die vollständigen ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von **4** und **5** sind in Tab. I zusammengestellt.

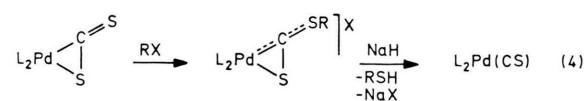


Der Komplex **4** ist ebenfalls durch Reaktion der einkernigen Verbindungen **1–3** mit PM_3 zugänglich. Wir hatten ursprünglich gehofft, daß aus den $(\eta^2\text{-CS}_2)\text{Pd}$ -Verbindungen bei Einwirkung von Tri-

methylphosphan Palladiumthiocarbonyle entstehen, von denen bisher noch kein einziger Vertreter bekannt ist. Stattdessen bildet sich jedoch gemäß Gl. (3) der Zweikernkomplex **4**. Wir wissen nicht, ob dabei zunächst ein Phosphanaustausch stattfindet und über die Zwischenstufe $(\text{PM}_3)_2\text{Pd}(\text{CS}_2)$ durch PM_3 -Wanderung das Produkt entsteht, oder ob im Primärschritt das koordinierte CS_2 -Molekül verdrängt wird. Aus diesem könnte sich dann mit PM_3 das Zwitterion PM_3CS_2 bilden und dieses mit einem $\text{Pd}(\text{PM}_3)$ -Fragment zu **4** reagieren. Die letztere Möglichkeit sehen wir als die wahrscheinlichere an.



Palladiumthiocarbonyl-Komplexe sind auch nicht gemäß der Reaktionsfolge



erhältlich. Bei den Umsetzungen von **1** mit MeI und $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$ entsteht neben Zersetzungprodukten lediglich das entsprechende Phosphoniumsalz $[\text{PMePr}^i_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{BF}_4$). Die Methylierungsversuche von **2** und **3** führen ebenfalls nicht zu einem kationischen $\text{Pd}(\text{CS}_2\text{Me})$ -Komplex. Bei der Reaktion von **1** mit einer äquimolaren Menge HCl erhält man unter Verdrängung des Kohlenstoffdisulfids die Hydridopalladium-Verbindung *trans*- $[(\text{PPr}^i_3)_2\text{PdHCl}]$, die sich auch bei der oxidativen Addition von HCl an $\text{Pd}(\text{PPr}^i_3)_3$ bildet [12].

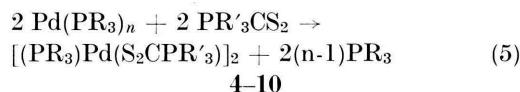
3. Reaktionen von $\text{M}(\text{PR}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) mit $\text{PR}'_3\text{CS}_2$

Der überraschende Verlauf der in Gl. (2) und (3) angegebenen Reaktionen veranlaßte uns, auch die direkte Synthese der Zweikernkomplexe $[(\text{PR}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPR}_3)]_2$ ausgehend von $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ und PR_3CS_2 zu versuchen. Neben PMes_3CS_2 und $\text{PMes}_2\text{PhCS}_2$ setzten wir ebenfalls das leicht zugängliche Zwitterion $\text{PPr}^i_3\text{CS}_2$ ein. Diese drei Verbindungen bilden luftstabile, fleischfarbene Feststoffe, die in den meisten organischen Solvenzien schwer- bis unlöslich sind [13]. Am ehesten lösen sie sich in CH_2Cl_2 , in dem bei Raumtemperatur $\text{PPr}^i_3\text{CS}_2$ nicht, PMes_3CS_2 zu etwa 5–10% und $\text{PMes}_2\text{PhCS}_2$ praktisch vollständig in seine Bestandteile dissoziert ist.

Das Verhalten von Zwitterionen der allgemeinen Formel $\text{PR}'_3\text{CS}_2$ gegenüber Übergangsmetallverbindungen wurde bisher nur wenig untersucht. Nach Hein und Pruefer [14] reagiert PEt_3CS_2 mit Kupfer-, Silber-, Cadmium- und Quecksilberhalogeniden zu roten Feststoffen, deren Zusammensetzung jedoch nicht genau bekannt ist. Die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ mit $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2$ („depe“) und PEt_3CS_2 ergibt (nach Zugabe von Natriumtetraphenyloborat) das BPh_4 -Salz des Dikations $[(\text{depe})_2\text{Fe}(\text{S}_2\text{CPEt}_3)]^{2+}$, in dem das Zwitterion chelatartig mit beiden Schwefelatomen an das Metall gebunden ist [15]. Bei der Einwirkung von PBu_3CS_2 oder PCy_3CS_2 auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ entstehen keine $(\text{PR}'_3\text{CS}_2)\text{Mn}$ -Komplexe, sondern bereits bekannte Produkte wie z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PR}'_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CS}$, die vermutlich aus der Reaktion der Bruchstücke PR'_3 und CS_2 des Zwitterions mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ resultieren [16].

Die Umsetzungen von $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ mit PMes_3CS_2 und $\text{PMes}_2\text{PhCS}_2$ führen in hohen Ausbeuten zu den Komplexen **4–10**. Es gelingt auf diese Weise, Verbindungen mit unterschiedlichen Phosphanen am

Metall und im Zwitterion zu synthetisieren. Dies ist allerdings nur möglich, wenn der Ligand PR_3 nicht stärker nucleophil als PR'_3 ist. Ansonsten verdrängt das bei der Reaktion von $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ freigesetzte Phosphan das weniger nucleophile Molekül PR'_3 aus dem Zwitterion und es bildet sich der entsprechende $(\text{PR}_3\text{CS}_2)\text{Pd}$ -Komplex. Die Umsetzungen von $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ mit $\text{PPr}^i_3\text{CS}_2$ ergeben überraschenderweise keine zu **4–10** analogen Produkte; hierbei tritt lediglich langsame Zersetzung unter Metallabscheidung ein.

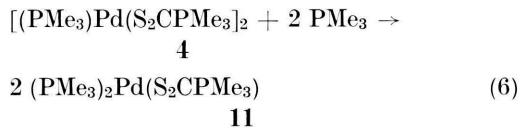


- 5: $\text{PR}_3 = \text{PR}'_3 = \text{PMes}_2\text{Ph}$
- 6: $\text{PR}_3 = \text{PPr}^i_3; \text{PR}'_3 = \text{PMes}_3$
- 7: $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3; \text{PR}'_3 = \text{PMes}_3$
- 8: $\text{PR}_3 = \text{PMes}_2\text{Ph}; \text{PR}'_3 = \text{PMes}_3$
- 9: $\text{PR}_3 = \text{PMes}_2\text{Ph}; \text{PR}'_3 = \text{PMes}_3$
- 10: $\text{PR}_3 = \text{PMes}_2\text{Ph}; \text{PR}'_3 = \text{PMes}_2\text{Ph}$

Die Eigenschaften der Zweikernkomplexe **6–10** sind denen von **4** und **5** sehr ähnlich. Sie sind nur in CH_2Cl_2 hinreichend gut löslich, so daß in diesem Solvens NMR-Spektren aufgenommen werden können. Es zeigte sich bei diesen Messungen, daß die Verbindungen $[(\text{PR}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_2\text{Ph})]_2$ (**5**, **10**) in Lösung deutlich instabiler als ihre Analoga mit PMes_3CS_2 als Ligand sind, so daß sich nur von den letzteren zuverlässige ^{31}P -NMR-Daten erhalten ließen.

Im Gegensatz zu den $(\gamma^2\text{-CS}_2)\text{Pd}$ -Verbindungen **1–3** reagieren die Zweikernkomplexe **7** und **8** mit PMes_3 nicht unter Phosphanaustausch. Ein solcher ist lediglich bei der Umsetzung von **6** mit PMes_3 zu beobachten, doch ist die Austauschgeschwindigkeit so gering, daß unter den gewählten Bedingungen (Benzol, Raumtemperatur) vorwiegend Zersetzung eintritt.

Eine eindeutige Reaktion findet bei der Einwirkung von PMes_3 auf **4** in CH_2Cl_2 statt [siehe Gl. (6)]. Hierbei wird unter Bruch der Zweikernstruktur ein Phosphanmolekül pro Palladium aufgenommen und die einkernige Verbindung **11** gebildet.



Bei 25 °C beträgt der Umsatz nur ca. 20%, doch kann dieser bei Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Der Nachteil ist, daß oberhalb 35 °C der Komplex **11** sich langsam zersetzt und daher nicht in analysenreiner Form isoliert werden kann. Die Charakterisierung der Trimethylphosphoniedithiocarboxylat-Verbindung **11** erfolgte daher aufgrund der ¹H- und ³¹P-NMR-Daten, die in Tab. I angegeben sind.

Ein Syntheseversuch der zu **11** analogen Verbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)$ brachte keinen Erfolg. Der Komplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)$, der mit CS_2 glatt unter Verdrängung des Ethylen zu $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ (**3**) reagiert [12], bildet mit PM_3CS_2 nicht die einkernige Verbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)$, sondern den Zweikernkomplex $[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)]_2$ (**7**). Das Verhalten von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)$ gegenüber dem Zwitterion entspricht damit demjenigen von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

Die Umsetzungen von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit PM_3CS_2 führen unerwarteterweise zu Produktgemischen, in denen neben $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)$ [5] vermutlich auch der Komplex $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)]_2$ vorliegt. Eine Isolierung dieser Zweikernverbindung mißlang. Die Reaktion von $\text{Ni}(\text{PM}_3)_4$ mit PM_3CS_2 ergibt in Hexan den äußerst labilen Komplex $[(\text{PM}_3)\text{Ni}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)]_2$ (**12**), der aufgrund seiner Empfindlichkeit stets zusammen mit pyrophorem Nickel ausfällt. Er wurde ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die bis jetzt von uns durchgeführten Arbeiten deuten an, daß in der Nickeltriade offensichtlich nur das Palladium bereitwillig Zweikernkomplexe des Typs $[(\text{PR}_3)\text{M}(\text{S}_2\text{CPR}'_3)]_2$ bildet, während die Homologen Ni und Pt andere Reaktionswege vorziehen.

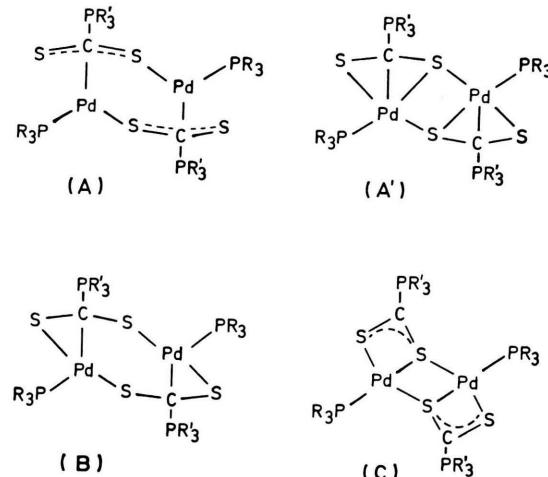
4. Diskussion der Struktur der Zweikernkomplexe

Da es bisher nicht gelang, geeignete Einkristalle von einer der Verbindungen **4–10** zu erhalten, kommt den NMR-Daten eine entscheidende Bedeutung für die Strukturdiskussion zu. Die ¹H-NMR-Spektren des Trimethylphosphoran-Komplexes **4** und des Dimethylphenylphosphoran-Komplexes **5** unterscheiden sich im Bereich der PCH_3 -Protonen ganz charakteristisch. Während im ersteren die oben schon erwähnten 2 Doublets beobachtet werden, sind diese Doublets im Spektrum von **5** verdoppelt. Dies weist darauf hin, daß entweder jedes der prochiralen Phosphoratome der PM_2Ph -Moleküle von **5** mit

einem Chiralitätszentrum in Wechselwirkung tritt oder daß die Zweikernverbindung als solche chiral ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum von $[(\text{PPr}'_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)]_2$ (**6**) bestätigt, daß eine dieser Voraussetzungen zutrifft. Die Methylgruppen des PPr'_3 -Liganden sind diastereotop und sollten daher zwei Signale ergeben. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung dieser Signale ist erstaunsgemäß geringer als im Fall des $(\text{PM}_2\text{Ph})\text{Pd}$ -Komplexes **5**, da der Ort der Prochiralität im Triisopropylphosphoran um eine Bindung weiter entfernt ist.

Von den Strukturvorschlägen, die sich aus den NMR-Daten für die Zweikernverbindungen **4–10** ergeben und die nachfolgend skizziert sind, geben wir dem Vorschlag (A) [bzw. (A')] das größte Gewicht. Dieser nimmt an, daß jedes Zwitterion an das eine Metallatom chelatartig wie ein Pseudoallyl-Ligand und an das zweite Metallatom endständig wie eine Thiolatgruppe koordiniert ist. Die Bindungsverhältnisse würden damit denen in den bekannten Komplexen $[(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{PdX}]_2$ entsprechen [17]. In (A') ist die Wechselwirkung der Pseudoallyl-Gruppierung mit dem Metall durch lokalisierte Bindungen symbolisiert.



Im Gegensatz zu (A) gehen die Vorschläge (B) und (C) davon aus, daß jedes Palladium nur an 2 Atome (S und C bzw. S und S) des zwitterionischen Liganden gebunden ist. Es wird damit auf andere Weise als bei der Allylstruktur die Koordinationszahl 4 erreicht. In (B) sind ebenso wie in (A) sowohl die Pd- als auch die C-Atome Asymmetriezentren, so daß die Verdopplung der NMR-Signale der

diastereotopen Methylgruppen von koordiniertem PMe_2Ph und PPr^i_3 verständlich ist. In allen 3 Strukturen (A), (B) und (C) herrscht als Symmetrieelement ein Inversionszentrum vor, was eine Molekülchiralität ausschließt.

Daß PR_3CS_2 -Zwitterionen als brückenbildende Liganden in Zweikernkomplexen möglicherweise allgemein eine Koordination wie in (A) bzw. (A') anstreben, macht eine soeben erschienene Mitteilung über die Synthese und Kristallstruktur von $[(\text{PET}_3)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPET}_3)]_2$ deutlich [18]. Obwohl die Funktion der beiden Schwefelatome der S_2CPET_3 -Brücke verschieden ist, sind die beiden C-S-Bindungen gleich lang, was mit der Betrachtung von S_2CPET_3 als Pseudoallyl-Ligand in Einklang steht.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden in Schlenkrohr-Technik unter Stickstoff durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $\text{Pd}(\text{PPr}^i_3)_n$ ($n = 2$ oder 3) [19], $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PMe_2Ph , PMePh_2 , PPh_3) [19, 20] und $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ [21] erfolgte nach Literaturangaben.

Darstellung von $(\text{PPr}^i_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ (1)

Eine Lösung von 585 mg $\text{Pd}(\text{PPr}^i_3)_3$ (6,0 mmol) in möglichst wenig Methanol wird bei -20°C tropfenweise mit 60 μl CS_2 (6,0 mmol) versetzt. Dabei bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der nach kurzem Rühren rasch filtriert und danach mehrmals mit kleinen Portionen von auf -50°C gekühltem Methanol gewaschen wird. Ausbeute 357 mg (71% d.Th.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{PdS}_2$ (503,0)

Ber. C 45,37 H 8,36 P 12,34 S 12,76,
Gef. C 44,78 H 7,57 P 12,14 S 12,55.
Molgewicht (osmometr. in CHCl_3): 502.
IR (Nujol): $\nu(\text{CS}) = 1175 \text{ cm}^{-1}$.

Bei der Darstellung von 1 aus $\text{Pd}(\text{PPr}^i_3)_2$ wird ein Überschuß an CS_2 verwendet. Die Aufarbeitung erfolgt analog. Ausbeute nahezu quantitativ.

Darstellung von $(\text{PMePh}_2)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ (2)

Eine Lösung von 453 mg $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$ (0,5 mmol) in 15 ml Ether wird bei Raumtemp. mit 33 μl CS_2 (0,55 mmol) versetzt. Dabei bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Nach 10 min Rühren wird das Reaktionsgemisch auf ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeengt, der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Hexan gewaschen. Ausbeute 230 mg (79% d.Th.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{PdS}_2$ (583,0)

Ber. C 55,63 H 4,50 Pd 18,25,
Gef. C 55,63 H 4,71 Pd 17,70.
IR (Nujol): $\nu(\text{CS}) = 1180 \text{ cm}^{-1}$.

Darstellung von $[(\text{PMe}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)]_2$ (4) und $[(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_2\text{Ph})]_2$ (5) aus $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$ und CS_2

Zu der Lösung von 0,5 mmol des entsprechenden Komplexes $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$ in 10 ml Ether tropft man 33 μl CS_2 (0,55 mmol). Nach kurzer Zeit bildet sich ein tiefroter Niederschlag, den man nach 1 h Rühren absitzen lässt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag mehrmals mit Ether gewaschen. Danach wird aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausbeute für 4: 85% d.Th. Ausbeute für 5: 77% d.Th.

4: $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4$ (669,4)

Ber. C 25,12 H 5,42 P 18,53 Pd 31,79 S 19,17,
Gef. C 25,30 H 5,61 P 18,37 Pd 31,64 S 19,26.
Molgewicht (osmometr. in CH_2Cl_2): 555.

5: $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4$ (917,7)

Ber. C 44,50 H 4,83 Pd 23,19,
Gef. C 44,05 H 5,01 Pd 22,87.

Darstellung von $[(\text{PMe}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)]_2$ (4) aus $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ (1-3)

Eine Lösung von 0,5 mmol von 1, 2 oder 3 in 10 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit 0,15 ml PMe_3 (1,5 mmol) versetzt. Nach 30 min Rühren wird der entsprechende Niederschlag abfiltriert, mit Hexan gewaschen und wie oben beschrieben umkristallisiert. Ausbeute 85–95% d.Th.

Darstellung der Komplexe $[(\text{PR}_3)\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPR}'_3)]_2$ (4-10) aus $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ und $\text{PR}'_3\text{CS}_2$

Zu der Lösung von 0,5 mmol des entsprechenden Komplexes $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ ($\text{PR}_3 = \text{PPr}^i_3$, PMe_2Ph , PMePh_2 , PPh_3) in 10 ml Ether wird eine äquimolare Menge des Zwitterions $\text{PR}'_3\text{CS}_2$ ($\text{PR}'_3 = \text{PMe}_3$, PMe_2Ph) gegeben. Es bildet sich z.T. sehr rasch, z.T. nach einigen Minuten ein tiefroter Niederschlag, den man nach 45 min Rühren absitzen lässt. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung wäscht man den Niederschlag mehrmals mit Ether und kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Ether um. Ausbeute 40–75% d.Th.

6: $\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4$ (837,8)

Ber. C 37,28 H 7,22 Pd 25,40,
Gef. C 37,27 H 7,12 Pd 24,51.

7: $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4$ (1041,9)

Ber. C 50,73 H 4,64 Pd 20,43,
Gef. C 50,60 H 4,87 Pd 19,85.

- 8: $C_{34}H_{44}Pd_2S_4$ (917,7)
 Ber. C 44,50 H 4,83 Pd 23,19,
 Gef. C 43,95 H 4,94 Pd 23,04.
- 9: $C_{24}H_{40}Pd_2S_4$ (793,6)
 Ber. C 36,33 H 5,08 Pd 26,82,
 Gef. C 36,01 H 4,95 Pd 27,57.
- 10: $C_{44}H_{48}Pd_2S_4$ (1041,9)
 Ber. C 50,73 H 4,64 Pd 20,43,
 Gef. C 50,22 H 5,17 Pd 19,88.

Darstellung von $(PMes)_2Pd(S_2CPMe_3)$ (11)

Eine Lösung von 335 mg **4** (0,5 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit einem Überschuß (*ca.* 0,3 ml) $PMes_3$ versetzt. Nach 5–6 h Rühren bei Raumtemp. oder nach 1 h Erwärmen unter schwachem Rückfluß ist NMR-spektroskopisch von der Ausgangsverbindung nichts mehr nachweisbar. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Auch nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan enthält der Feststoff noch Verunreinigungen (z.B. $PMes_3CS_2$), so daß er nicht analysenrein erhalten werden konnte. Er wurde 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch (Tab. I) charakterisiert.

Darstellung von $\{ (PMes)_2Ni(S_2CPMe_3) \}_2$ (12)

Zu einer Lösung von 360 mg $Ni(PMe_3)_4$ (1,0 mmol) in 25 ml Hexan gibt man 152 mg $PMes_3CS_2$ (1,0 mmol). Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wird der gebildete braune Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Hexan gewaschen. Er enthält vermutlich sehr fein verteiltes Nickel, so daß er bei Zutritt von Luft sofort verglimmt. Während der Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan tritt ebenfalls teilweise Zersetzung ein, so daß stets zu hohe Ni-Werte und zu niedrige C,H-Werte resultieren. Die Charakterisierung erfolgte durch das 1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. I).

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie durch Sachmittel sowie von den Firmen BASF und DEGUSSA durch wertvolle Chemikalienspenden unterstützt. Fräulein R. Schedl, Frau E. Ullrich und Fräulein A. Günther danken wir für die Durchführung von Elementaranalysen, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C. P. Kneis für ^{31}P -NMR-Messungen.

-
- [1] Teil der Dissertation von W. Bertleff, Univ. Würzburg, 1981. IX. Mitteil. der Reihe „Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden“; VIII. Mitteil.: O. Kolb und H. Werner, Angew. Chem. **94** (1982) 207; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21** (1982) 202.
- [2] H. Werner und W. Bertleff, Chem. Ber. **113** (1980) 267.
- [3] H. Werner, W. Bertleff und U. Schubert, Inorg. Chim. Acta **43** (1980) 199.
- [4] H. Werner und W. Bertleff, J. Chem. Res. (M) **1978**, 2720; (S) **1978**, 201.
- [5] M. C. Baird und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 865.
- [6] T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **41** (1968) 296.
- [7] H. Werner, Coord. Chem. Rev., im Druck.
- [8] H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **191** (1980) 283.
- [9] R. K. Harris, Can. J. Chem. **42** (1964) 2275.
- [10] P. J. Vergamini und P. G. Eller, Inorg. Chim. Acta **34** (1979) L 291.
- [11] R. Uson, J. Fornies und M. A. Uson, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **11** (1981) 517.
- [12] W. Bertleff, unveröffentlicht; W. Bertleff und H. Werner, Publikation in Vorbereitung.
- [13] K. A. Jensen, J. Prakt. Chem. **148** (1937) 101; und dort angegebene Literatur.
- [14] F. Hein und H. L. Pruefer, Omagin Ralcea Ripan. **1966**, 285; siehe: C. A. **67** (1967) 60466z.
- [15] C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini und G. Seapacei, J. Organomet. Chem. **215** (1981) C 59.
- [16] I. S. Butler und J. Svedman, Inorg. Nucl. Chem. **40** (1978) 1937.
- [17] E. O. Fischer und H. Werner, Metal π -Complexes, Vol. I, Kap. VI, Elsevier Publishing Company, Amsterdam–London–New York, 1966.
- [18] C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini, J. Organomet. Chem. **219** (1981) C 13.
- [19] W. Kuran und A. Musco, Inorg. Chim. Acta **12** (1975) 187.
- [20] D. R. Coulson, Inorg. Synth. **13** (1972) 121.
- [21] H. F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82** (1970) 885; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **9** (1970) 903.