

Metallkomplexe mit funktionalisierten Schwefelliganden. XIV [1]

Synthese von Thiosulfinatokomplexen über die Oxidative Addition von Platin(0)-Komplexen an 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxide

R. Wünsch und W. Weigand*

Jena, Friedrich-Schiller-Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

G. Nuspl

München, Ludwig-Maximilians-Universität, Institut für Anorganische Chemie

Eingegangen am 16. August 1999

Herrn Prof. Dr. E. Uhlig zum 70. Geburtstag gewidmet

Metal Complexes of Functionally Sulfur Ligands. XIV.

Synthesis of Thiosulfinato Complexes via Oxidative Addition of Platinum(0) Complexes to 2,3,4-Benzotrithiepin-1-Oxides

Keywords: Platinum, S ligands, Sulfur heterocycles, EHMO calculations, Benzotrithiepin-1-oxides

Abstract. The platinum(0) compounds $L_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$ [$L = PPh_3, 1/2 dppf, 1/2 (R,R)\text{-}(-)\text{-DIOP}$] **3a–c** react with the 2,3,4-benzotrithiepin 1-oxides **2a–c** to give the platinum(II) thiolato thiosulfinato complexes $L_2Pt[S-S(O)-CH_2-C_6R^1R^2-CH_2-S]$ ($R^1 = H, R^2 = CH_3; R^1 = CH_3, R^2 = H$) **4a–6c**. Treatment of **5a** with an excess of PBu_3 efficiently affords $(Bu_3P)_2Pt[S-S(O)-CH_2-C_6Me_2H_2-CH_2-S]$ **7** by substitution of PPh_3 . Complex **7** reacts in solution with PBu_3 to the

platinum(II) sulfenato thiolato complex $(Bu_3P)_2Pt[S(O)-CH_2-C_6Me_2H_2-CH_2-S]$ **8** as well as $S=PBu_3$. The compounds **4a–6c** have been characterized by analytical and spectroscopic methods. Simple qualitative MO calculations of the extended Hückel type by using the CACAO package indicate that the platinum(0) species acts as a Lewis acid attacking the nucleophilic sulfur atom S(3).

Die Thiosulfinsäure $R-S(O)-SH$ als Schwefelhomologes der Sulfinsäure $R-S(O)-OH$ ist bisher unbekannt. Isoliert und charakterisiert wurden bisher von Mikołajczyk *et al.* einige wenige relativ stabile Salze, die am Sulfinyl-Schwefelatom sterisch anspruchsvolle Gruppen tragen [2]. Vor allem die entsprechenden Thiosulfinsäure-S-ester (Thiosulfinate) $R-S(O)-S-R'$ bilden eine Klasse gut untersuchter Verbindungen. Zahlreiche stabile (a)cyclische Vertreter wurden in den letzten Jahrzehnten hergestellt und ihre chemischen Eigenschaften sowie ihre biologische Aktivität untersucht [3].

Es besteht Interesse, instabile Anionen dieser hochreaktiven Thiosulfinsäuren an Übergangsmetall-Komplexfragmenten zu koordinieren und strukturell zu charakterisieren. Übergangsmetall-Komplexe, die Thiosulfinat-Anionen enthalten, sind bisher wenig bekannt: A. Shaver *et al.* [4] und uns [5] gelang vor einigen Jahren die Isolierung der ersten stabilen Ruthenium(II)-thiosulfinato-Komplexe; dabei reagieren die Hydrogensulfido-Komplexe $CpRu(L)(PPh_3)(SH)$ ($L = CO, PPh_3$) mit den *N*-(Alkyl- bzw. Arylsulfinyl)-phthalimiden $phth-S(O)-R$ ($phth = Phthalimido$) unter Bildung einer neuen Schwefel-Schwefel-Bindung zu Komplexen des Typs $CpRu(L)(PPh_3)[S-S(O)-R]$. Alternativ können auch Übertragungsreagenzien für die Thiosulfinat-Ein-

heit wie *N*-[(Alkyl- bzw. Arylsulfinyl)thio]-phthalimide $phth-S-S(O)-R$ [6] oder cyclische Organotrithio-1-S-oxide [1] zur Herstellung von Thiosulfinato-Komplexen eingesetzt werden.

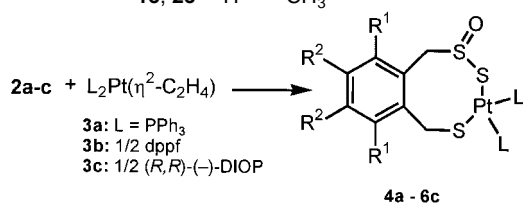
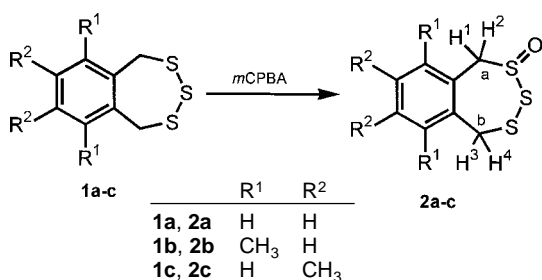
Einen einfachen Zugang zu Übergangsmetall-koodinierten Thiosulfinaten bietet die oxidative Addition von 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxiden an elektronenreiche, koordinativ ungesättigte Bisphosphan-Platin(0)-Komplexe.

Ergebnisse und Diskussion

Die chiralen 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxide **2a–c** erhält man durch Oxidation der entsprechenden Trithiepine **1a–c** als Racemate [7]. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen mit einem geringen Überschuß an *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) in Ether. Nach 24 h isoliert man aus Ether die 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxide **2a–c** als farblose Kristalle. Die Oxidation erfolgt regiospezifisch an dem zur Methylengruppe benachbartem Schwefelatom. Quantenchemische Rechnungen zeigen, daß das $MeS(O)-S-SMe$ Isomer um 10,7 kJ/mol stabiler als das 2-Oxid $MeS-S(O)-SMe$ ist [8].

Die Platin(0)-Komplexe **3a–c** reagieren mit den

2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxiden **2a–c** innerhalb einiger Stunden in Toluol regiospezifisch unter Insertion des Platinatoms in die S–S-Bindung zu den Thiolato-Thiosulfinato-Komplexen **4a–6c**, die als gelbe bis gelbgrüne luft- und wasserunempfindliche Substanzen isoliert werden. Eine Einschubreaktion in die S–S(O)-Bindung wird in keinem Fall beobachtet. Bei der oxidativen Addition des optisch reinen Platin(0)-Komplexes **3c** an **2a–c** entstehen die Verbindungen **4b**, **5c** und **6c** als Gemische der beiden möglichen Diastereoisomeren im Verhältnis 1:1.

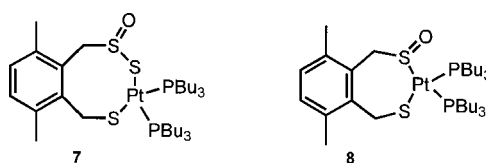


| | R ¹ | R ² | L |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
| 4a | H | H | 1/2 dpfp |
| 4b | H | H | 1/2 (<i>R,R</i>)-(-)-DIOP |
| 5a | CH ₃ | H | PPh ₃ |
| 5b | CH ₃ | H | 1/2 dpfp |
| 5c | CH ₃ | H | 1/2 (<i>R,R</i>)-(-)-DIOP |
| 6a | H | CH ₃ | PPh |
| 6b | H | CH ₃ | 1/2 dpfp |
| 6c | H | CH ₃ | 1/2 (<i>R,R</i>)-(-)-DIOP |

Versetzt man eine Lösung von **5a** in Dichlormethan mit einem 2,5-fachen Überschuß an Tributylphosphan, wird der Triphenylphosphan-Ligand vollständig von Tributylphosphan substituiert (**7**); das überschüssige Tributylphosphan eliminiert selektiv das sulfidische Schwefelatom in der S–S(O)-Einheit, und es entstehen dabei quantitativ der Sulfenato-thiolato-platin(II)-Komplex **8** und Bu₃P=S.

In den IR-Spektren der Komplexe **4a–6c** findet man die S=O-Schwingungsbande bei etwa 1027–1055 cm⁻¹; damit liegen sie in dem für andere Platin(II)- sowie Ruthenium(II)-thiosulfinato Komplexe typischen Bereich [1, 4–6]. Im Gegensatz dazu beobachtet man für den Sulfenato-Thiolato-Komplex **8**, in dem die S=O-Gruppe direkt an das Zentralmetallion koordiniert ist, die S=O-Bande bei signifikant kleineren Wellenzahlen (964 cm⁻¹) [9]. Diese unterschiedliche Lage kann als wichtiges Indiz für eine Insertion des Platin(0)-Komplexfragmentes in die S–S-Bindung gewertet werden.

Die ³¹P-NMR-Spektren von **4a–6c** zeigen das typi-



sche Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems entsprechend einer *cis*-Konfiguration der Phosphan-Liganden. Die beiden ¹J(³¹P¹⁹⁵Pt)-Kopplungen des jeweiligen Komplexes sind relativ ähnlich und in einer Größenordnung, wie sie für Phosphan-Liganden auftreten, die sich *trans* zu einem koordinierten Thiosulfinat befinden [1, 6]. Dies ist ein weiterer guter Hinweis für eine Insertion des Platinatoms ausschließlich in die S–S-Bindung. Bis zu 800 Hz kleinere ¹J(³¹P¹⁹⁵Pt) beobachtet man in Platin(II)-Komplexen, in denen ein Sulfenato-*trans* zu einem Phosphan-Ligand koordiniert vorliegt [3m, 9].

Die Komplexe **4b**, **5c** und **6c** enthalten zusätzlich zum chiralen sulfoxidischen Schwefelatom zwei weitere stereogene Zentren am (*R,R*)-(-)-DIOP-Liganden, so daß für diese Verbindungen Gemische zweier Diastereoisomere mit den absoluten Konfigurationen *RRR*_{SO} sowie *RRS*_{SO} zu erwarten sind; entsprechend treten in den ³¹P-NMR-Spektren jeweils zwei Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems im Verhältnis 1:1 auf.

In den 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxiden **2a–c** sowie in den Komplexen **4a–8** sind die Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen diastereotop, was in den ¹H-NMR-Spektren zu vier Signalgruppen führt. In den Komplexen **4a–6c** sind die Resonanzsignale der beiden Wasserstoffatome H¹/H² der an das sulfoxidische Schwefelatom gebundenen Methylengruppe gegenüber denen der entsprechenden Protonen der 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxide **2a–c** bis etwa 0,4 ppm zu tiefem Feld verschoben; bei etwa 1,0–1,5 ppm höherem Feld findet man die chemischen Verschiebungen der beiden anderen Methylenprotonen H³/H⁴. Eine ähnliche Tendenz beobachtet man auch für die ¹³C-Resonanzsignale der Methylenkohlenstoffatome C^a/C^b; während das ¹³C-Resonanzsignal für das C^b-Atom um ca. 4 ppm zu höherem Feld verschoben ist, erfährt das Signal des C^a-Atoms eine Tieffeldverschiebung um 13 ppm.

Einfache semiempirische LCAO-Rechnungen geben einen qualitativen Einblick in die oxidative Addition von 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxiden an Platin(0)-Komplexe. Dazu wurde das Programmpaket CACAO [10] angewendet, das auf der Extended-Hückel Methode basiert [11]. Abb. 1a und b zeigen eine 3D-Darstellung des LUMOs sowie HOMOs des 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxides **2a**. Bei diesen MO-Rechnungen wurden die kristallographischen Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse von **2a** eingesetzt [1]. Wie aus Abb. 1b ersichtlich wird, setzt sich in dieser Konformation das HOMO des 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxides zu einem überwiegenden Anteil aus den Atomorbitalen der

Schwefelatome zusammen. Weiteren Aufschluß ergibt die Durchführung einer Mulliken-Populationsanalyse, deren Ergebnisse für die beiden Grenzorbitale in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

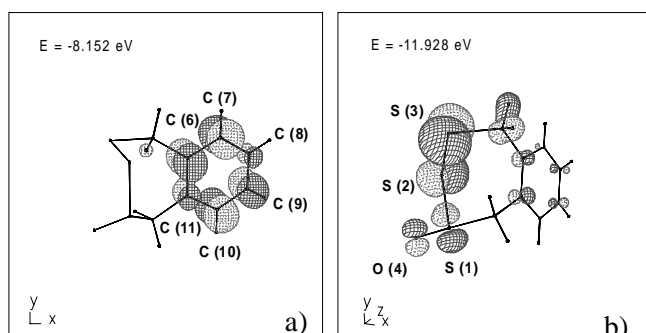


Abb. 1 (a) LUMO (b) HOMO des 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxides (**2a**)

Tabelle 1 zeigt, daß die 3p Orbitale des S(3) Atoms einen Anteil von 51% am HOMO des 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxides aufweisen. Dabei sind die beiden Valenzelektronen des HOMO zu einem großen Anteil am S(3) Atom lokalisiert. Deshalb greift vermutlich in einem ersten Reaktionsschritt das Lewis-saure 14-Elektronen (Bisphosphan)-Platin(0)-Komplexfragment elektrophil an S(3) an. Für das S(2)-Atom sollte mit einem Beitrag von nur 21% am HOMO des 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxides die Nucleophilie deutlich schwächer ausgeprägt sein, für S(1) ist sie praktisch vernachlässigbar. Mit Hilfe dieser einfachen Betrachtungen kann man die Regiochemie der oxidativen Addition von **2a** an das (Bisphosphan)-Platin(0)-Komplexfragment erklären. Die Insertion erfolgt bevorzugt in die S(2)–S(3)-, nicht jedoch in die S(1)–S(2)-Bindung.

Potentiell können Bisphosphan-Platin(0)-Komplexfragmente nicht nur als Lewis-Säuren, sondern auch als Lewis-Basen reagieren [12]. Ein nucleophiler Angriff der Platin(0)-Spezies an das LUMO von der im Festkörper vorliegenden Konformation **2a** ist jedoch nicht zu erwarten, da im Gegensatz zum HOMO die Atomorbitale der Schwefelatome nicht signifikant zum LUMO von **2a** beitragen (Abb. 1a).

Tab. 1 Mit Hilfe einer Mulliken-Populationsanalyse ermittelter Beitrag (%) der einzelnen Atomorbitale zum LUMO bzw. HOMO des 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxides. Das Vorzeichen (+/–) gibt die Phase des jeweiligen Atomorbitals an. Atomorbitale (mit Ausnahme von C₈), deren Beitrag unter 3 % liegt, sind nicht aufgeführt.

| HOMO | S ₃ 3p _x | S ₃ 3p _y | S ₃ 3p _z | S ₂ 3p _x | S ₂ 3p _z | S ₁ 3p _y | O ₄ 2p _y |
|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| | 8(–) | 37(–) | 6(+) | 16(–) | 5(+) | 6(–) | 3(+) |
| LUMO | C ₆ 2p _z | C ₇ 2p _z | C ₈ 2p _z | C ₉ 2p _z | C ₁₀ 2p _z | C ₁₁ 2p _z | |
| | 14(+) | 24(–) | 2(+) | 13(+) | 25(–) | 3(–) | |

Herrn Dr. W. Amrein (ETH Zürich, Laboratorium für Organische Chemie) gilt unser Dank für die Aufnahme der FAB-Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Werk Wolfgang, danken wir für großzügige Förderung.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. IR (in KBr): Nicolet ZDX 5; ¹H-NMR, ¹³C{¹H}-NMR (Jeol EX 400, TMS als interner Standard), ³¹P{¹H}-NMR (85% H₃PO₄ als externer Standard); FAB-MS (VG-ZAB-VSEQ Spectrometer): positive Ionen FAB-Massenspektrometrie; die Massenzahlen beziehen sich auf die Isotope ³²S und ¹⁹⁵Pt; die für die Fragment-Ionen berechneten und beobachteten Isotopenmuster stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Verbindungen wurden in wenig Acetonitril oder Methylenchlorid gelöst, 1 ml dieser ca. 2 proz. Lösung auf einer Standard-Probenspitze aus rostfreiem Stahl mit 1-ml-Matrix (3-Nitrobenzylalkohol, Fluka) versetzt, das Gemisch nach kurzem Abblasen durch die Vakuumschleuse eingeführt und mit einer VG-LSIMS-Kanone (Cs⁺, 35 kV, 2 mA Strahlstrom) ionisiert. Die Messung des FAB-Massenspektrums erfolgte auf einem VG ZAB-VSEQ Spektrometer bei 8 kV Beschleunigungsspannung mit einer Auflösung (m/Dm) von 2000 in MS1. Die Masseneichung und Auswertung wurde mit der OPUS Software von FISIONS/VG vorgenommen. Die Benzotrithiepine **1a–c** [7, 13], das 2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxid **2a** [7] und L₂Pt(η²-C₂H₄) (**3a**: L = PPh₃ [14], **3b**: L = 1/2 (η⁵-C₅H₄PPh₂)₂Fe (dppf) [15], **3c**: L = 1/2 (R,R)-(–)-DIOP [16] wurden nach literaturbekannten bzw. modifizierten Vorschriften erhalten.

2,3,4-Benzotrithiepin-1-oxide **2b** und **c**

Zu einer Lösung von **1b** bzw. **1c** (1,14 g; 5 mmol) in 100 ml Ether tropft man innerhalb von 5 h eine Lösung von 55-proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (1,60 g; 5,1 mmol) in 50 ml Ether. Nach 15 h wird die Lösung im Vakuum auf etwa 30 ml eingengt und anschließend auf –50 °C abgekühlt. Dabei fallen die Produkte **2b** und **c** als farblose Niederschläge aus, die abgesaugt und mit 30 ml auf –60 °C gekühltem Ether gewaschen werden. Die farblosen Pulver werden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

2b: Ausb. 0,93 g (76%); *Fp.* 110–12 °C. – IR $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ = 1077 s (S=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 2,32/2,38 (s, 2CH₃, 6H), 4,03/4,76 [dd, ²J(HH) = 13,0 Hz, 2H, CH₂S(O)], 4,21/4,34 [dd, ²J(HH) = 11,6 Hz, 2H, CH₂S], 7,07/7,17 [dd, ³J(HH) = 7,8 Hz, 2H, Aromaten-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta/\text{ppm} = 19,2/20,4$ (s, 2CH_3), $35,3$ (s, CH_2S), $59,9$ [s, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $129,5/129,9/130,0/131,8/134,3/36,1$ (s, Aromaten-C).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}_3$ Ber.: C 49,14 H 4,91 S 39,39
(244,40) Gef.: C 48,84 H 4,94 S 39,57.

2c: Ausb. 0,86 g (70%); *Fp.* 114–115 °C; $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}_3$ (244,40 g/mol). – IR $\nu/\text{cm}^{-1} = 1064$ m/1082 s (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2,32$ (s, 2CH_3 , 6H), $4,11/4,48$ [dd, $^2J(\text{HH}) = 12,7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $3,98/4,37$ [dd, $^2J(\text{HH}) = 11,7$ Hz, 2H, CH_2S], $6,90/6,93$ [s, 2H, Aromaten-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 19,2/19,4$ (s, 2CH_3), $39,0$ (s, CH_2S), $60,9$ [s, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $126,4/127,4/127,5/131,7/133,4/139,0$ (s, Aromaten-C).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}_3$ Ber.: C 49,14 H 4,91 S 39,39
(244,40) Gef.: C 48,71 H 4,95 S 39,76.

Synthese der Komplexe 5a und 6a

Zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung von **3a** (149 mg, 0,2 mmol) in 10 ml Toluol werden innerhalb von 15 min portionsweise **2b** bzw. **2c** (51 mg, 0,2 mmol) unter Rühren gegeben. Man läßt die schwach gelbe Lösung langsam aufwärmen (ca. 4 h) und rührt weitere 12 h bei Raumtemperatur. Innerhalb dieses Zeitraumes bildet sich ein fahlgelber Niederschlag. Dieser wird abzentrifugiert, mit je 10 ml Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man isoliert die Komplexe **5a** und **6a** als ockergelbe Pulver.

5a: Ausb. 166 mg (86%); *Fp.* 183–184 °C. – IR $\nu/\text{cm}^{-1} = 1039$ s (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 2,29/2,30$ (s, 2CH_3 , 6H), $4,47/4,97$ [dd, $^2J(\text{HH}) = 13,4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $3,0/3,7$ [m/m, $^2J(\text{HH}) = 12,9$ Hz, 2H, CH_2S], $6,74/6,89$ [dd, $^3J(\text{HH}) = 7,6$ Hz, 2H, Aromaten-H], $7,22$ (m_c , 30H, PPh_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 19,84/21,93$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 17,8$, $^1J(\text{PPt}) = 2857/3084$ Hz]. – MS (pos.-FAB): $m/z = 964$ (M^+ , 44%), 916 ($\text{M}^+ - \text{SO}$, 9%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{OP}_2\text{PtS}_3$ Ber.: C 57,31 H 4,39 S 9,98
(964,04) Gef.: C 56,84 H 4,43 S 9,50.

6a: Ausb. 148 mg (77%); *Fp.* 167–169 °C. – IR: $\nu/\text{cm}^{-1} = 1029$ br, s (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 2,21$ (s, 2CH_3 , 6H), $4,41/4,84$ [dd, $^2J(\text{HH}) = 12,6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $3,02/3,51$ [dd/dd, $^2J(\text{HH}) = 12,2$, $^4J(\text{HP}) = 5,1$, $^3J(\text{HPt}) = 14,2$ Hz, 2H, CH_2S], $7,73/8,05$ (s, 2H, Aromaten-H), $7,28$ (m_c , 30H, PPh_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 18,86/21,78$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 17,5$, $^1J(\text{PPt}) = 2875/3075$ Hz]. – MS (pos.-FAB): $m/z = 964$ (M^+ , 72%), 916 ($\text{M}^+ - \text{SO}$, 3%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{OP}_2\text{PtS}_3$ Ber.: C 57,31 H 4,39 S 9,98
(964,04) Gef.: C 57,49 H 4,58 S 9,38.

Synthese der Komplexe 4a, 5b und 6b

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von **3b** (155 mg, 0,2 mmol) in 10 ml Toluol werden innerhalb 15 min portionsweise **2a** (45 mg, 0,2 mmol), **2b** bzw. **2c** (51 mg, 0,2 mmol) gegeben. Aus den grünlich-gelben Lösungen fällt innerhalb einiger Stunden ein gleichfarbiger Niederschlag aus, der nach 15 h abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Die Komplexe **4a**, **5b** und **6b** erhält man als grünlich-gelbe Pulver.

4a: Ausb. 164 mg (85%); *Fp.* > 240 °C (Zers.). – IR $\nu/\text{cm}^{-1} = 1032$ br, s (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 4,32/4,66$ [dd, $^2J(\text{HH}) = 12,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $2,88/3,42$ [dd/dd,

$^2J(\text{HH}) = 12,2$, $^4J(\text{HP}) = 5,3$, $^3J(\text{HPt}) = 19,4$ Hz, 2H, CH_2S], $3,71-4,62$ (m, 8H, 2 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$), $7,28$ (m_c , 24H, Aromaten-H). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 15,08/19,22$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 15,9$, $^1J(\text{PPt}) = 2925/3167$ Hz]. – MS (pos.-FAB): $m/z = 966$ (M^+ , 93%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{FeOP}_2\text{PtS}_3$ Ber.: C 52,23 H 3,76 S 9,96
(965,80) Gef.: C 52,62 H 3,93 S 10,04.

5b: Ausb. 155 mg (78%); *Fp.* > 205 °C (Zers.). – IR $\nu/\text{cm}^{-1} = 1038$ s (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 2,23/2,26$ (s, 2CH_3 , 6H), $4,32/4,81$ [dd, $^2J(\text{HH}) = 13,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $2,73/3,35$ [dd/dd, $^2J(\text{HH}) = 11,2$, $^4J(\text{HP}) = 7,0$ Hz, 2H, CH_2S], $3,56-4,79$ (m, 8H, 2 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$), $6,79/6,82$ [dd, $^3J(\text{HH}) = 7,6$ Hz, 2H, Aromaten-H], $7,18$ (m_c , 20H, PPh_2). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 14,51/20,18$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 14,1$, $^1J(\text{PPt}) = 2941/3171$ Hz].

$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{FeOP}_2\text{PtS}_3$ Ber.: C 53,18 H 4,06 S 9,68
(993,85) Gef.: C 52,82 H 3,96 S 9,36.

6b: Ausb. 153 mg (77%); *Fp.* > 215 °C (Zers.). ν/IR (cm^{-1}) = 1027 s (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 2,04/2,09$ (s, 2CH_3 , 6H), $4,21/4,70$ [dd, $^2J(\text{HH}) = 12,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $2,71/3,37$ [dd/dd, $^2J(\text{HH}) = 12,0$, $^4J(\text{HP}) = 5,1$, $^3J(\text{HPt}) = 25,4$ Hz, 2H, CH_2S], $3,58-4,60$ (m, 8H, 2 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$), $7,25$ (m_c , 22H, Aromaten-H). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 14,70/20,03$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 15,2$, $^1J(\text{PPt}) = 2938/3175$ Hz].

$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{FeOP}_2\text{PtS}_3$ Ber.: C 53,18 H 4,06 S 9,68
(993,85) Gef.: C 52,85 H 3,77 S 9,69.

Synthese der Komplexe 4b, 5c und 6c

Zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung von **3c** (114 mg, 0,15 mmol) in 10 ml Toluol werden innerhalb von 15 min portionsweise **2a** (35 mg, 0,16 mmol), **2b** bzw. **2c** (39 mg, 0,16 mmol) unter Rühren gegeben. Man läßt die schwach gelbe Lösung langsam aufwärmen (ca. 4 h) und rührt weitere 12 h bei Raumtemperatur. Innerhalb dieses Zeitraumes bildet sich nur im Falle von **4b** ein fahlgelber Niederschlag. Dieser wird abzentrifugiert, mit je 10 ml Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man isoliert **4b** als hellgelbes Pulver. Die klaren Lösungen von **5c** bzw. **6c** werden im Vakuum auf etwa 5 ml eingengt und mit 20 ml *n*-Hexan versetzt. Dabei fallen hellgelbe Niederschläge aus, die wie für **4b** beschrieben weiter bearbeitet und als **5c** bzw. **6c** identifiziert werden.

4b: Ausb. 81 mg (59%); *Fp.* 164–166 °C. IR $\nu/\text{cm}^{-1} = 1055$ s (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): *Diastereoisomer I:* $\delta/\text{ppm} = 1,04/1,14$ [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], $4,34-4,45$ [m, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $2,8/3,2$ (m, 2H, CH_2S), $7,05$ (m_c , 24H, Aromaten-H). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -1,91/-0,34$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 19,5$, $^1J(\text{PPt}) = 2765/2758$ Hz]. *Diastereoisomer II:* $\delta/\text{ppm} = 0,84/1,12$ [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], $4,34-4,45$ [m, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $2,7/2,8$ (m, 2H, CH_2S), $7,05$ (m_c , 24H, Aromaten-H). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 4,15/5,16$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 18,8$, $^1J(\text{PPt}) = 2760/2989$ Hz]. – MS (pos.-FAB): $m/z = 910$ (M^+ , 33%). Elementaranalyse nicht zufriedenstellend.

5c: Ausb. 93 mg (66%); *Fp.* 163–166 °C. – IR $\nu/\text{cm}^{-1} = 1054$ br, s (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): *Diastereoisomer I:* $\delta/\text{ppm} = 1,17/1,22$ [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], $2,04/2,35$ (s, 6H, 2CH_3), $4,45/4,88$ [dd, $^2J(\text{HH}) = 13,3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], $3,18/3,71$

(dd/dd, $^2J(\text{HH}) = 12,5$, $^4J(\text{HP}) = 6,6$, $^3J(\text{HPt}) = 20$ Hz, 2H, CH_2S), 7,05 (m_c , 22H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 20,69/20,65 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 26,58 (s, 2 CH_3), 31,59 (s, CH_2S), 30–32 (m, PCH_2), 73,64 [s, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], 76,09/76,98 (m, OCH). – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -1,09/1,38$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 17,3$, $^1J(\text{PPt}) = 2959/2988$ Hz].

Diastereoisomer II: $\delta/\text{ppm} = 0,93/1,19$ [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1,95/2,34 (s, 6H, 2 CH_3), 4,44/4,84 [dd, $^2J(\text{HH}) = 13,2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], 2,8/3,39 [m / dd, $^2J(\text{HH}) = 12,5$, $^4J(\text{HP}) = 3,7$, 2H, CH_2S], 7,05 (m_c , 22H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 19,42/19,54 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 26,23/26,54 (s, 2 CH_3), 31,29 (s, CH_2S), 30–32 (m, PCH_2), 72,54 [s, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], 75,61/76,64 (m, OCH). – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 3,33/4,40$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 19,3$, $^1J(\text{PPt}) = 2699/2701$ Hz]. – MS (pos.-FAB): $m/z = 938$ (M^+ , 16%).

$\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{P}_2\text{PtS}_3$ Ber.: C 52,50 H 4,73 S 10,25
(938,00) Gef.: C 51,61 H 4,72 S 9,77.

6c: Ausb. 98 mg (70%); *Fp.* 167–169 °C; $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{P}_2\text{PtS}_3$ (938,00 g/mol). – IR: $\nu/\text{cm}^{-1} = 1054$ s (S=O). – ^1H -NMR (CD_2Cl_2): **Diastereoisomer I:** $\delta/\text{ppm} = 1,11/1,15$ [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2,08/2,18 (s, 6H, 2 CH_3), 4,24/4,56 [dd, $^2J(\text{HH}) = 12,7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], 3,13/3,7 (dd/m, $^2J(\text{HH}) = 12,5$, $^4J(\text{HP}) = 4,6$, 2H, CH_2S), 6,84 (s, 2H, Aromaten-H), 7,05 (m_c , 20H, 2 PPh_2). – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 1,45/0,68$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 19,2$, $^1J(\text{PPt}) = 2968/2993$ Hz]. **Diastereoisomer II:** $\delta/\text{ppm} = 0,85/1,14$ [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2,08/2,13 (s, 6H, 2 CH_3), 4,24/4,56 [dd, $^2J(\text{HH}) = 11,7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], 2,95/3,38 [dd/dd, $^2J(\text{HH}) = 13,2$, $^4J(\text{HP}) = 5,7$, 2H, CH_2S], 6,45/6,48 (s, 2H, Aromaten-H), 7,12 (m_c , 20H, 2 PPh_2). – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 3,79/4,94$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 19,1$, $^1J(\text{PPt}) = 2751/2752$ Hz]. – MS (pos.-FAB): $m/z = 938$ (M^+ , 38%).

$\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{P}_2\text{PtS}_3$ Ber.: C 52,50 H 4,73 S 10,25
(938,00) Gef.: C 52,53 H 4,68 S 9,89.

Reaktion von 5a mit PBu_3 (^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischer Nachweis von 7 und 8)

Eine Lösung von 5a (24 mg, 0,025 mmol) und PBu_3 (20 mg, 0,10 mmol) in 2 ml $[\text{D}_2]$ Dichlormethan wird bei Raumtemperatur 4 h gerührt. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, daß zunächst Komplex 7 und dann 8 entsteht.

7: ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 2,35/2,39$ (s, 2 CH_3 , 6H), 4,41/4,84 [dd/dd, $^2J(\text{HH}) = 14,1$, $^5J(\text{PP}) = 8,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$], 4,0/3,67 [m/dd, $^2J(\text{HH}) = 16,4$, $^4J(\text{PP}) = 9,9$ Hz, 2H, CH_2S], 6,77/6,84 [dd, $^3J(\text{HH}) = 7,6$ Hz, 2H, Aromaten-H]. – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 2,56/3,74$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 19,0$, $^1J(\text{PPt}) = 2711/3000$ Hz].

8: ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -3,68/9,42$ [AB-Spinsystem, $^2J(\text{PP}) = 19,4$, $^1J(\text{PPt}) = 2173/3130$ Hz].

Literatur

- [1] XIII. Mitt.: W. Weigand, R. Wünsch, K. Polborn, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 106
- [2] M. Mikolajczyk, P. Lyzwa, J. Drabowicz, M. Wiczorek, G. Bujacz, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 87; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 97
- [3] (a) T. Bayer, Dissertation, Univ. München 1988; (b) W. Breu, Dissertation, Univ. München 1991; (c) E. Block, S. Ahmad, J. L. Catalano, M. K. Jain, R. Aspitz-Castro, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7045; (d) H. Wagner and W. Breu, in: Tagungsbericht Knoblauch, Symposium über die Chemie, Pharmakologie und medizinische Anwendung, Dtsch. Apoth. Ztg. **1989**, 129, 28. Suppl. 21; (e) H. Wagner, W. Dorsch, T. Bayer, W. Breu, F. Willer, Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids **1990**, 39, 59; (f) W. Breu, K. Redl, G. Bosl, W. Weigand, H. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse; (g) T. Takata, T. Endo, in: The Chemistry of Sulphinic Acides, Esters and their Derivatives, S. Patai (Hsg.), John Wiley & Sons, Chichester **1990**, S. 538 und dort zit. Lit.; (h) S. Oae, in: Organic Chemistry of Sulfur, Plenum Press, New York 1977; (i) E. Block, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1135; (j) F. Freeman, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 117; (k) E. Block, M. Thiruvazhi, P. J. Toscano, T. Bayer, S. Grisoni, S.-H. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2790; (l) E. Block, T. Bayer, S. Naganathan, S.-H. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2799; (m) W. Weigand, R. Wünsch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1409
- [4] A. Shaver, P.-Y. Plouffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7780
- [5] (a) W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, W. Breu, H. Wagner, in: 23. GDCh Hauptversammlung, ISBN 3-527-28248-3, München 1991, S. 140; (b) W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, *Z. Naturforsch., Teil B* **1992**, 47, 39; (c) W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, J. Kroner, *Z. Naturforsch., Teil B* **1993**, 48, 627
- [6] (a) W. Weigand, R. Wünsch, C. Robl, W. Amrein, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 97; (b) G. Bosl, R. Wünsch, C. Robl, W. Weigand, in: Stereoselective Reactions of Metal-Activated Molecules, H. Werner, J. Sundermeyer (Hsg.), Vieweg-Verlag, Braunschweig/Wiesbaden 1995
- [7] (a) B. Milligan, J. M. Swan, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2901; (b) P. K. Singh, L. Field, B. J. Sweetman, *Phosphorus Sulfur* **1988**, 39, 61
- [8] R. Steudel, Y. Drozdova, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1060
- [9] (a) W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, W. Amrein, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1047; (b) W. Weigand, G. Bosl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, 47, 1165
- [10] (a) C. Mealli, A. Ienco, D. M. Proserpio, CACAO (Computer Aided Composition of Atomic Orbitals), PC-Beta Version 5.0, Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetica dei Composti di Coordinazione, Florence 1998; (b) C. Mealli, D.M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 399; (c) R. Hoffmann, SIMCON, Cornell University, Ithaca, New York 1980; (d) J.H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3686
- [11] (a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397; (b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179
- [12] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Son, New York 1985, Kap. 19
- [13] K. von Bredow, Dissertation, Univ. Freiburg 1968
- [14] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1998
- [15] J. M. Brown, N. A. Cooley, *Organometallics* **1990**, 9, 359
- [16] Herstellung erfolgt analog [14]

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Wolfgang Weigand
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
August-Bebel-Straße 2
D-07743 Jena
Fax: Internat. code (0)3641-948102
E-mail: c8wewo@rz.uni-jena.de