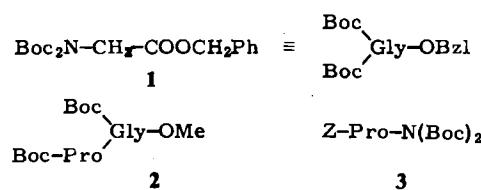


die Edukte mit Boc_2O in wasserfreiem Acetonitril oder Dichlormethan^[1] in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator^[2,3] umgesetzt werden. So erhaltene, am Indol-Stickstoff Boc-geschützte Tryptophan-Derivate können für die Peptidsynthese in Lösung von Vorteil sein^[4]. Bei Boc_2O -Überschuß traten jedoch häufig Nebenprodukte auf, die nach den Spektren Boc-Gruppen an Amid-Stickstoffatomen enthielten. Wir haben nun diese Reaktion an einigen einfachen Modellverbindungen untersucht.

Wir fanden, daß die Urethangruppe in Boc-Gly-OBzL vollständig acyliert wird, sofern nur ein geringer Überschuß an Boc_2O /DMAP in Acetonitril vorhanden ist. Die dabei in hoher Ausbeute erhaltene *N,N*-Diacylverbindung **1** ist überraschend stabil und kann ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden. Da die Diacylierung von Amino-Stickstoffatomen meistens recht schwierig ist, könnten sich diese Reaktion als nützlich erweisen. Durch schrittweise Synthese sind auch gemischte Diacyl-analoga zugänglich.



Boc-Pro-Gly-OMe ergab mit 1.1 Äquivalenten der Reagensmischung unter Acylierung des einzigen zugänglichen Stickstoffatoms den Peptidester **2** in quantitativer Ausbeute. Dieser Befund eröffnet somit neue Möglichkeiten für den einfachen Schutz von Peptidbindungen mit Boc-Gruppen. Auf dem gleichen Weg können mit 2.2 Äquivalenten Boc_2O beide Amid-Wasserstoffatome in Z-Pro-NH₂ (Z = Benzyloxycarbonyl) leicht durch Boc ersetzt werden. Das so erhaltene **3** und die Produkte **1** und **2** (Tabelle 1) überstehen die übliche Aufarbeitung einschließlich von Extraktionen mit wäßrigen Lösungen. Die beiden Boc-Gruppen von **3** lassen sich glatt mit 33proz. Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei Raumtemperatur ablösen (Dünnschichtchromatographie).

Acyclische Diacylamine, die früher beschrieben wurden, sind oft wenig stabil und zersetzen sich zu Monoacylaminen^[5,6]. Trifluoracetylgruppen an Peptidbindungen^[7] bieten ebenfalls keinen Schutz vor Hydrolyse. Die neuen Boc-

Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der Boc-Derivate **1–3**. Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N). Die Ausbeuten beziehen sich auf rohes, dünnschichtchromatographisch einheitliches Material (Toluol:Acetonitril 2:1). ¹³C-NMR (CDCl_3 , δ (CDCl_3) = 77.0).

1: 95% Ausb., F_p = 30.5–31.0°C (Petrolether, 10 mL/g, Aktivkohle, –70°C); ¹³C-NMR: 169.0 (Ester-CO), 151.8, 83.1, 27.9 (Boc), 135.4, 128.5, 128.3, 66.8 (Benzyl), 47.4 (Gly-CH₂) [a].

2: 100% Ausb., F_p = 93.0–93.5°C (wie bei **1**, aber 50 mL/g); $[\alpha]_{D}^{25}$ = –41.2 (c = 1, DMF); ¹³C-NMR: 175.6/175.2 (Peptid-CO), 169.5/169.2 (Ester-CO), 154.4/153.8, 84.2/84.0, 28.4/28.2 (Peptid-Boc), 151.8/151.7, 79.4, 27.8 (α-Boc), 61.0/60.8 (Pro, αC), 30.9/30.2 (Pro, βC), 23.5/22.8 (Pro, γC), 46.9/46.5 (Pro, δC), 52.1 (Ester-Me), 45.3 (Gly-CH₂) [a].

3: 87% Ausb.; Öl (wie bei **1**, aber 25 mL/g). Der weiße Niederschlag schmilzt unterhalb 0°C, wird aber später bei Raumtemperatur fest; $[\alpha]_{D}^{25}$ = –31.2 (c = 1, DMF); ¹³C-NMR: 173.5/173.2 (Amid-CO), 149.1, 85.0, 27.5 (Boc), 154.6/154.1, 136.8, 128.3, 127.8, 127.3, 66.9 (Z), 60.6/59.8 (Pro, αC), 30.8/29.9 (Pro, βC), 23.6/22.9 (Pro, γC), 47.1/46.6 (Pro, δC) [a].

[a] Signalverdopplung durch Anwesenheit zweier Konformere [8].

Verbindungen heben sich somit durch ihre Stabilität vor teilhaft von diesen Diacylaminen ab. Darüber hinaus erhöhen ihre lipophilen Eigenschaften ihre Löslichkeit in Solventien, die häufig in der Peptidsynthese gebraucht werden.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung des Peptid-Derivats (1.0 mmol) in 2–3 mL wasserfreiem Acetonitril werden unter Rühren 12 mg (0.1 mmol) DMAP und anschließend 240 mg (1.1 mmol) Boc_2O gegeben. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur ist das Peptid völlig verbraucht (DC, Toluol:Acetonitril 2:1). Die bräunliche Mischung wird bei Raumtemperatur eingedampft und der ölige Rückstand zwischen 50 mL Ether und 25 mL 1 M wäßriger KHSO_4 -Lösung verteilt. Der organische Extrakt wird gründlich mit 1 M wäßrigen Lösungen von KHSO_4 und NaHCO_3 und schließlich mit Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Beim Eindampfen im Vakuum bei Raumtemperatur verbleibt ein hellgelbes, chromatographisch reines Öl. Umkristallisation aus Petrolether mit Aktivkohle ergibt analysenreine Proben (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 1. Februar,
ergänzt am 29. März 1985 [Z 1151]

- [1] L. Grehn, U. Ragnarsson, *Angew. Chem.* 96 (1984) 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 296.
- [2] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 569.
- [3] E. F. V. Scriven, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 129.
- [4] L. Grehn, U. Ragnarsson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1699.
- [5] J. C. Sheehan, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 4555.
- [6] J. W. Barton in J. F. W. McOmie (Hrsg.): *Protective Groups in Organic Chemistry*, Plenum, London 1973, S. 46.
- [7] F. Weygand, R. Geiger, U. Glöckler, *Chem. Ber.* 89 (1956) 1543.
- [8] W. Voelter, S. Fuchs, R. H. Seuffer, K. Zech, *Monatsh. Chem.* 105 (1974) 1110.

Anlagerung kleiner Moleküle an die Metall-Metall-Bindung der Zweikernkomplexe $[(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-Br})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2]$: Addition ohne Bindungsspaltung**

Von Peter Thometzek, Karin Zenkert und Helmut Werner*

Die Addition kleiner Moleküle wie CO, CO_2 oder SO_2 an Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen und die mögliche Reversibilität dieses Vorgangs hat im Zusammenhang mit der Entfernung dieser Moleküle aus Gasgemischen allgemeine Bedeutung. Wir wählten als Modellsysteme die sandwichartig aufgebauten Zweikernkomplexe **1a,b**^[1], in denen der verbrückende Bromoligand z. B. durch ein Thiolat- oder Carbonylmethylat-Ion leicht ausgetauscht werden kann^[2].

Die Umsetzung von **1a,b** mit CO in Pentan oder Toluol ergibt in wenigen Minuten nahezu quantitativ die neuartigen, CO-verbrückten Zweikernkomplexe **2a,b**^[3]. Diese rubinroten, über Stunden an Luft beständigen Feststoffe sind außer in Alkanen in allen üblichen organischen Solventien gut löslich. Im Gegensatz z. B. zu den Reaktionen von $[(\mu\text{-dppm})_2\text{M}_2\text{X}_2]$ (dppm = $\text{CH}_2(\text{PPh}_3)_2$; M = Pd, Pt; X = Cl, Br)^[4a] und $[(\mu\text{-dppm})_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2]$ ^[4b] mit CO bleibt bei der Bildung von **2a,b** die Metall-Metall-Bindung erhalten; die Cyclopentadienyl- und Bromoliganden werden aber aus verbrückenden in terminale Positionen überführt. Eine ähnliche Umlagerung findet auch bei der Addition von Al-

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. P. Thometzek,

Dipl.-Chem. K. Zenkert

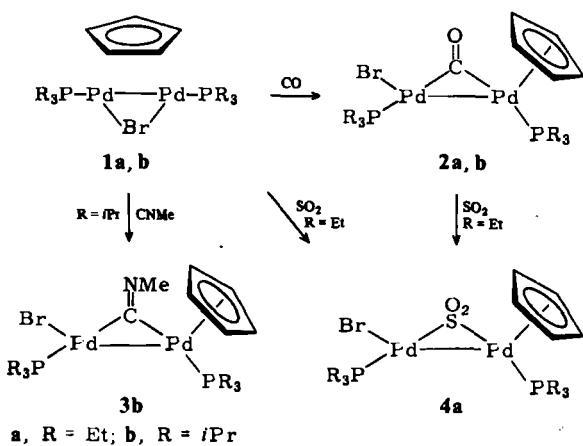
Institut für Anorganische Chemie der Universität

Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Heraeus GmbH unterstützt.

len an **1b** statt, jedoch unter Spaltung der Pd–Pd-Bindung^[5].

Ähnlich reaktiv wie CO sind auch Methylisocyanid und SO₂ gegenüber **1b** bzw. **1a**. Die Umsetzung von **1b** mit CNCH₃ führt selbst unterhalb 0°C in Toluol sehr rasch mit hoher Ausbeute zu **3b**^[3]. Aufgrund der spektroskopischen Daten ist für **3b** eine analoge Struktur wie für die CO-verbrückten Komplexe **2a,b** und **2b**, Cl statt Br^[6], anzunehmen. Nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **2a,b** und **3b** (sowie auch von **4a**)^[3b] sind die Phosphanliganden nicht äquivalent. Verbindung **4a** bildet sich beim Einleiten von SO₂ in eine Toluollösung von **1a** fast quantitativ und hat sehr ähnliche Eigenschaften wie der Carbonylkomplex **2a** (wobei wiederum die Luftbeständigkeit in Anbetracht der Oxidationszahl +1 des Palladiums hervorzuheben ist).



Die Unterschiedlichkeit der beiden in **2a,b**, **3b** und **4a** vorliegenden Fragmente [Pd(PR₃)Br] und [Pd(PR₃)C₅H₅]⁻, deren anionischer Ligand ein Zwei- bzw. Sechs-Elektronen-Donor ist, sollte sich im Aufbau der Brücke widerspiegeln. Befunde an Cobalt- und Rhodium-Zweikernkomplexen^[7,8], in denen eines der Metallatome formal eine 16- und eines eine 18-Elektronenkonfiguration hat, ließen erwarten, daß auch in **2a,b**, **3b** und **4a** der verbrückende Ligand stärker an den elektronenärmeren Molekülteil gebunden ist. Dies wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von **4a** bestätigt (Abb. 1)^[9]. Der SO₂-Ligand überbrückt die Pd–Pd-Bindung nicht symmetrisch; die Pd–S-Bindungen un-

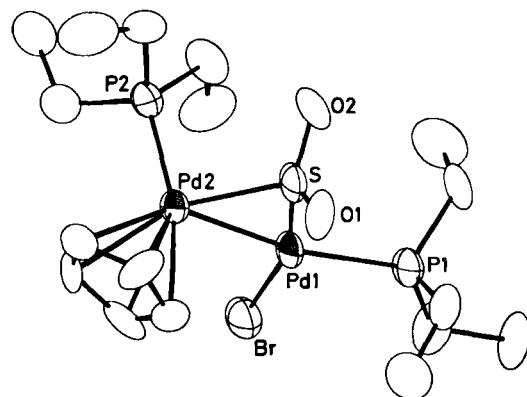
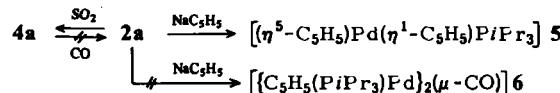


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Pd1–Pd2 274.7(2), Pd1–Br 247.8(3), Pd1–P1 225.1(6), Pd1–S 215.6(6), Pd2–S 227.9(6), Pd2–P2 226.7(5), S–O1 144(2), S–O2 148(2), Pd2–Ringmitte von C₅H₅ 196.6(2); Pd2–Pd1–P1 149.4(2), Pd2–Pd1–Br 107.3(1), P1–Pd1–Br 102.0(1), Pd1–Pd2–P2 101.7(2), Pd1–S–Pd2 76.5(2), Pd2–Pd1–S 53.8(2), P1–Pd1–S 97.2(2), O1–S–O2 116.0(1).

terscheiden sich um 12.3 pm. Der Bindungswinkel Pd1–S–Pd2 ist relativ klein und ähnelt demjenigen in $[(C_5H_5(CO)Rh)_2(\mu\text{-SO}_2)]$ mit symmetrischer SO₂-Brücke^[10]. Durch den Raumbedarf des Schwefelatoms ist der Pd–Pd-Abstand in **4a** (274.7(2) pm) deutlich länger als in **1b** (260.9(1) pm)^[11]; er erreicht den gleichen Wert wie in metallischem Palladium (274 pm). Unseres Wissens war bisher nur ein Mehrkernkomplex mit unsymmetrischer SO₂-Brücke bekannt; in $[(\mu\text{-C}_6H_5)(\mu\text{-PPPh}_2)(\mu\text{-SO}_2)Pt_3(PPPh_3)_3]$ betragen die Pt–S-Abstände 217.0(6) und 227.2(6) pm^[12].

Die hohe Bildungstendenz der Pd($\mu\text{-SO}_2$)Pd-Gruppierung kommt auch in der Umsetzung von **2a** mit SO₂ zu **4a** zum Ausdruck, die innerhalb von Minuten (C₆H₆, 25°C)



vollständig abläuft. Ein Ligandenaustausch in umgekehrter Richtung ist unter gleichen Bedingungen nicht nachweisbar. Die Einwirkung von NaC₅H₅ auf **2a** (Toluol, –78°C) führt nicht zur erwarteten symmetrischen Zweikernverbindung **6**, sondern unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung zum Komplex **5**^[13].

Eingegangen am 5. Februar 1985 [Z 1157]

[1] H. Werner, H.-J. Kraus, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1072; H. Felkin, G. K. Turner, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) 429.

[2] H.-J. Kraus, *Dissertation*, Universität Würzburg 1981; H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2914; H. Werner, P. Thometzek, *Angew. Chem.* 94 (1982) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 692.

[3] a) **2a**: In einer Lösung von 275 mg (0.50 mmol) **1a** in 5 mL Toluol wird bei Raumtemperatur CO eingeleitet. Nach Einengen auf ca. 1 mL, Zugabe von 10 mL Pentan und Kühlen auf –30°C erhält man rubinrote Kristalle, die aus Toluol/Pentan umkristallisiert werden; Zers.-P. 71°C; Ausbeute 263 mg (91%). Die Synthese von **2b** (Zers.-P. 89°C; Ausb. 90%) aus **1b** und von **4a** (rotviolette Kristalle, Zers.-P. 82°C; Ausb. 82%) aus **1a** gelingt analog. Bei der Darstellung von **3b** wird die Toluollösung von **1b** bei –78°C tropfenweise mit CNCH₃ versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (ziegelrote Kristalle, Zers.-P. 85°C; Ausb. 82%). Alle Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen. – b) IR in KBr, alle NMR-Spektren in C₆D₆, δ-Werte. – **2a**: IR: $\nu(CO) = 1804$ cm⁻¹; ¹H-NMR: 5.85 (dd, J(PH) = 1.9 und 1.6 Hz, C₅H₅), 1.65 (m, CH₂ an P1), 1.52 (m, CH₂ an P2), 1.10 (dt, J(PH) = 17.0, J(HH) = 7.0 Hz, CH₃ an P1), 0.89 (dt, J(PH) = 17.2, J(HH) = 7.2 Hz, CH₃ an P2); ³¹P-NMR: 33.1 (d, J(PP) = 14.6 Hz, P1), 23.3 (d, J(PP) = 14.6 Hz, P2). – **2b**: IR: $\nu(CO) = 1828$ cm⁻¹; ¹H-NMR: 6.02 (dd, J(PH) = 1.7 und 1.5 Hz, C₅H₅), 2.31 (m, CH an P1), 1.70 (m, CH an P2), 1.27 (dd, J(PH) = 14.6, J(HH) = 7.4 Hz, CH₃ an P1), 1.10 (dd, J(PH) = 14.8, J(HH) = 7.4 Hz, CH₃ an P2); ³¹P-NMR: 70.2 (d, J(PP) = 7.4 Hz, P1), 51.9 (d, J(PP) = 7.4 Hz, P2). – **3b**: IR: $\nu(CN) = 1791$ cm⁻¹; ¹H-NMR: 6.02 (dd, J(PH) = 2.0 und 1.4 Hz, C₅H₅), 2.94 (s, CNCH₃), 2.60 (m, CH an P1), 1.86 (m, CH an P2), 1.32 (dd, J(PH) = 13.8, J(HH) = 6.8 Hz, CH₃ an P1), 1.02 (dd, J(PH) = 15.0, J(HH) = 7.2 Hz, CH₃ an P2); ³¹P-NMR: 69.9 (d, J(PP) = 11.9 Hz, P1), 49.5 (d, J(PP) = 11.9 Hz, P2); ¹³C-NMR: 196.8 (d, J(PC) ≈ 10 Hz, CNCH₃), 97.5 (dd, J(PC) = 7.4 und 6.0 Hz, C₅H₅), 42.4 (d, J(PC) = 8 Hz, CNCH₃), 25.9 (d, J(PC) = 20.7 Hz, CH an P1), 24.1 (d, J(PC) = 16.5 Hz, CH an P2), 20.2 (d, J(PC) = 5.7 Hz, CH₃ an P1), 20.0 (d, J(PC) = 5.2 Hz, CH₃ an P2). – **4a**: IR: $\nu(SO) = 1205$, 1067, 1030 cm⁻¹; ¹H-NMR: 5.78 (d, J(PH) = 2.3 und 2.1 Hz, C₅H₅), 1.72 (m, CH₂ an P1), 1.62 (m, CH₂ an P2), 1.13 (dt, J(PH) = 17.0, J(HH) = 7.3 Hz, CH₃ an P1), 0.90 (dt, J(PH) = 17.5, J(HH) = 7.5 Hz, CH₃ an P2); ³¹P-NMR: 40.8 (d, J(PP) = 6.0 Hz, P1), 26.8 (d, J(PP) = 6.0 Hz, P2); ¹³C-NMR: 100.6 (dd, J(PC) = 6.7 und 6.5 Hz, C₅H₅), 18.9 (d, J(PC) = 27.7 Hz, CH₂ an P1), 17.0 (d, J(PC) = 24.8 Hz, CH₂ an P2), 8.5 (d, J(PC) = 4.3 Hz, CH₃ an P1), 8.2 (d, J(PC) = 4.1 Hz, CH₃ an P2).

[4] a) L. S. Benner, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6099; b) C. P. Kubik, C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2119.

[5] A. Kühn, C. Burschka, H. Werner, *Organometallics* 1 (1982) 496.

[6] Röntgen-Strukturanalyse: C. Krüger, H.-J. Kraus, unveröffentlichte Ergebnisse (1982); Synthese (auf anderem Weg als **2a,b**): P. Thometzek, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985.

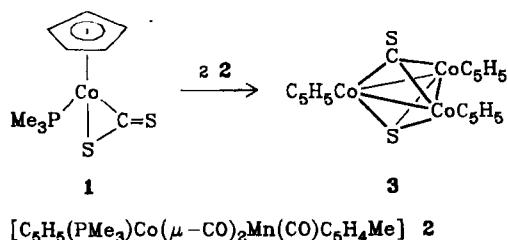
[7] [C₆H₅(PMe₂)₂Co(μ-CS)₂CoC₆H₅]: H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 421;

- [7] $[\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{Co}(\mu-\text{CO})_2\text{CoC}_6\text{H}_4\text{Me}]$: W. H. Hersh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5834.
- [8] $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\mu-\text{CO})_2\text{RhC}_6\text{H}_5]$: F. Faraone, G. Bruno, S. L. Shiavo, P. Piraino, G. Bombieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1819; $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{POMe})_2\text{Rh}(\mu-\text{CO})_2\text{RhC}_6\text{Me}_5]$: H. Werner, B. Klinger, R. Zolk, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 97.
- [9] Triklin, Raumgruppe P1, $Z=2$; $a=845.1(10)$, $b=945.6(15)$, $c=1537.1(21)$ pm, $\alpha=85.89(12)$, $\beta=85.31(10)$, $\gamma=84.12(12)$ °, $V=1215 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}}=1.80$ g/cm³, $\rho_{\text{exp.}}=1.78$ g/cm³; $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda=71.069$ pm, ω -Scan); 3168 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Multan- (Pd, Br) und Fourier-Methode (S, P, O, C); $R_1=0.089$, $R_2=0.106$ für 2538 Strukturfaktoren ($F_0 > 2.96\sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51354, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, P. Wülnitz, *Chem. Ber.* 114 (1981) 716.
- [11] A. Ducruix, C. Pascard, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 3688.
- [12] D. J. Evans, G. R. Hughes, D. M. P. Mingos, J. M. Bassett, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1255.
- [13] H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 517.

Fragmentierung und Rekombination von CS₂ und CSSe in der Koordinationssphäre von Platinmetallen**

Von Martin Ebner, Heiko Otto und Helmut Werner*

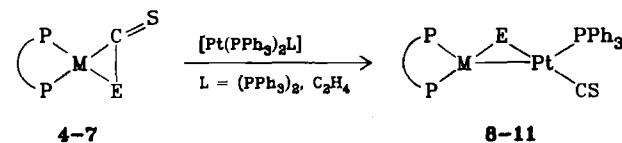
Während für die Spaltung von CS₂ in CS und Schwefel drastische Reaktionsbedingungen erforderlich sind^[2], lässt sich ein entsprechender Vorgang in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen wesentlich leichter realisieren. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung des Co₃-Clusters 3 aus 1 und dem aus 2 entstehenden 16-Elektronenfragment [C₅H₅Co(PMe₃)], die in Benzol bei ca. 80°C mit 82% Ausbeute gelingt^[3].



Wir haben jetzt gefunden, daß die metallinitiierte Fragmentierung von CS₂ und CSSe in CS und S bzw. Se auch rückgängig gemacht werden kann. An diesem Prozeß sind zwei Platinatome oder ein Platin- und ein Palladiumatom beteiligt.

Die Chelatphosphoran-Komplexe 4–7^[4] reagieren mit [Pt(PPh₃)₄] oder [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] in Aceton bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Triphenylphosphoran bzw. Ethylen zu den μ -Sulfido- oder μ -Selenido-Zweikernverbindungen 8–11^[5]. Die ursprünglich erwartete Addition (siehe hierzu Lit. ^[6]) von [Pt(PPh₃)₂] an das exocyclische Schwefelatom findet nicht statt. Die Darstellung von 8 wurde unabhängig von uns auch von Walker et al. beschrieben^[7]. Eine ähnliche Spaltung von CS₂ durch Phosphoranplatin-Verbindungen beobachteten kürzlich auch

Scherer et al.^[8], die nach Umsetzung von PtL₂ (L = tBuN=P-N(SiMe₃)₂Bu) mit CS₂ den Komplex $[\text{PtL}(\text{CS})_2(\mu-\text{S}_2)]$ isolierten. Hier liegt Platin allerdings in der Oxidationsstufe +2 vor, und die Metallatome sind nicht miteinander verknüpft.



Verb.	M	E	P \sim P
4, 8	Pt	S	diphos = Ph ₂ P—CH ₂ CH ₂ —PPh ₂
5, 9	Pt	Se	diphos
6, 10	Pt	Se	dpm _b = Ph ₂ P—CH ₂ —o—C ₆ H ₄ —CH ₂ —PPh ₂
7, 11	Pd	Se	diphos

Der Strukturvorschlag für 8–11 stützt sich vor allem auf die ³¹P-NMR-Spektren, die übereinstimmend das Vorliegen von ABX-Spinsystemen bestätigen^[5b]. Die Zuordnung beruht auf Vergleichsdaten, die die Größe des Chelatrings berücksichtigen^[9].

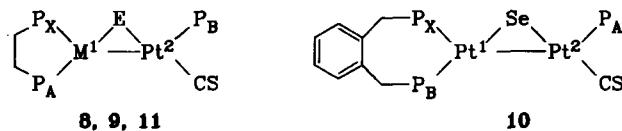


Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von 10^[10]. Das Selenatom und die Platinatome bilden ein beinahe gleichschenkliges Dreieck, an dem in trans-Stellung zu Se der CS-Ligand gebunden ist. Die Metall- und die koordinierten Nichtmetall-Atome liegen nahezu in einer Ebene; die Winkel zwischen den Ebenen [Pt1,Pt2,Se] und [Pt2,P1,C1] bzw. [Pt1,P2,P3] betragen 5.5 bzw. 4.5°. Der Pt–Pt-Ab-

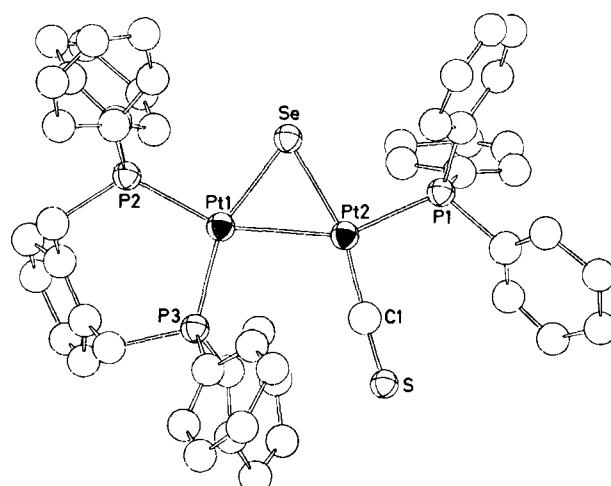


Abb. 1. Struktur von 10 im Kristall. Gezeigt ist eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des abgebildeten Moleküls (die Werte des anderen Moleküls sind innerhalb der Standardabweichungen gleich): Pt1–Pt2 266.1(3), Pt1–Se 238.5(7), Pt2–Se 238.0(7), Pt1–P2 229(2), Pt1–P3 223(2), Pt2–P1 230(2), Pt2–C1 183(4), C1–S 152(4); Pt1–Pt2–Se 56.1(2), Pt2–Pt1–Se 56.0(2), Pt1–Se–Pt2 67.9(2), Se–Pt2–Pt1 95.8(5), Se–Pt2–C1 163(1), Se–Pt1–P2 99.2(4), Se–Pt1–P3 156.6(4), Pt2–C1–S 177(3), Pt1–Pt2–P1 151.5(4), P2–Pt1–Pt2 155.1(4), P3–Pt1–Pt2 101.0(4), P2–Pt1–P3 103.8(6), Pt1–Pt2–C1 107(1), P1–Pt2–C1 102(1).

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. M. Ebner, Dipl.-Chem. H. Otto
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Komplexe mit Kohlenstoffdisulfiden und -seleniden als Liganden, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Firma De-gussa AG unterstützt. – 15. Mitteilung: [1].