

- [MeC₃H₄(PMe₂Ph)Co(μ-CO)₂CoC₃H₄Me]: W. H. Hersh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5834.

[8] [C₅H₅(PPh₃)Rh(μ-CO)₂RhC₅H₅]: F. Faraone, G. Bruno, S. L. Shiavo, P. Piraino, G. Bombieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1819; [C₅Me₅(POMe)₂]Rh(μ-CO)₂RhC₅Me₅]: H. Werner, B. Klingert, 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, $\alpha=85.89(12)$, $\beta=85.31(10)$, $\gamma=84.12(12)^\circ$, $V=1215 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{theor.}}=1.80$ g/cm³, $\rho_{\text{exp.}}=1.78$ g/cm³; $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ (MoK_α , $\lambda=71.069$ 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 ($F_0 \geq 2.96 \sigma(F_0)$). 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. Wulknitz, *Chem. Ber.* **114** (1981) 716.

[11] A. Ducruix, C. Pascard, *Acta Crystallogr. B* **33** (1977) 3688.

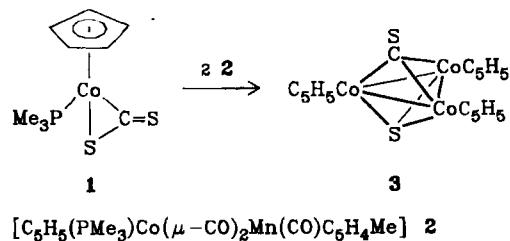
[12] D. J. Evans, G. R. Hughes, D. M. P. Mingos, J. M. Bassett, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1255.

[13] H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 517.

Fragmentierung und Rekombination von CS₂ und CS₆ in der Koordinationssphäre von Platinmetallen**

Von Martin Ebner, Heiko Otto und Helmut Werner*

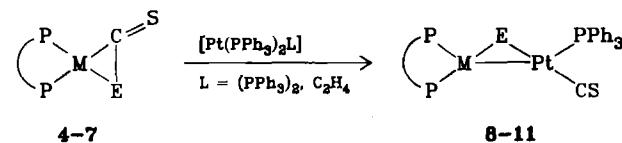
Während für die Spaltung von CS_2 in CS und Schwefel drastische Reaktionsbedingungen erforderlich sind^[2], lässt sich ein entsprechender Vorgang in der Koordinationsosphäre von Übergangsmetallen wesentlich leichter realisieren. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung des Co_3 -Clusters 3 aus 1 und dem aus 2 entstehenden 16-Elektronenfragment $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)]$, die in Benzol bei ca. 80°C mit 82% Ausbeute gelingt^[3].



Wir haben jetzt gefunden, daß die metallinitiierte Fragmentierung von CS_2 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 Chelatphosphan-Komplexe **4-7**^[4] reagieren mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ oder $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ in Aceton bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Triphenylphosphan bzw. Ethylen zu den μ -Sulfido- oder μ -Selenido-Zweikernverbindungen **8-11**^[5]. Die ursprünglich erwartete Addition (siehe hierzu Lit. ^[6]) von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ 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 CS_2 durch Phosphanplatin-Verbindungen beobachteten kürzlich auch

Scherer et al.^[8], die nach Umsetzung von PtL_3 ($L = t\text{BuN}=\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)Bu$) mit CS_2 den Komplex $[\{\text{PtL}(\text{CS})_2\}_2(\mu-\text{S})_2]$ isolierten. Hier liegt Platin allerdings in der Oxidationsstufe +2 vor, und die Metallatome sind nicht miteinander verknüpft.



Verb.	M	E	P \curvearrowleft 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 ^{31}P -NMR-Spektren, die übereinstimmend das Vorliegen von ABX-Spinsystemen bestätigen^[5b]. Die Zuordnung beruht auf Vergleichsdaten, die die Größe des Chelatrings berücksichtigen^[9].

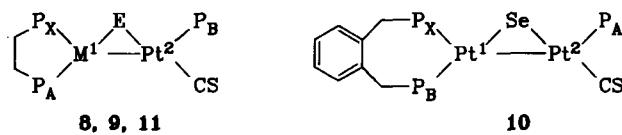


Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von $\mathbf{10}^{[10]}$. Das Selenatom und die Platinatome bilden ein beinahe gleichschenkliges Dreieck, an dem in *trans*-Stellung zu Se der CS-Ligand gebunden ist. Die Metall- und die koordinierten Nichtmetall-Atome liegen nahezu in einer Ebene; die Winkel zwischen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

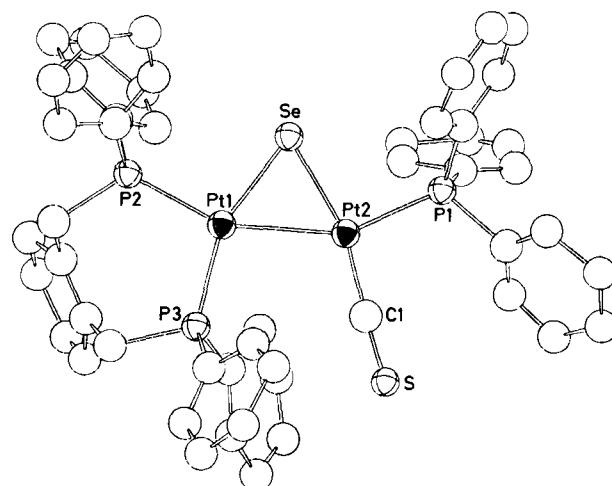


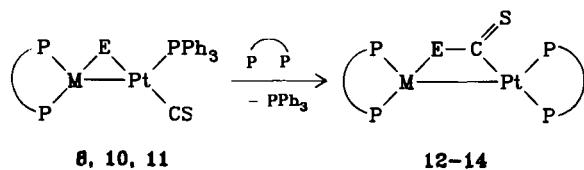
Abb. 1. Struktur von **10** im Kristall. Gezeigt ist eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] des abgebildeten Moleküls (die Werte des anderen Moleküls sind innerhalb der Standardabweichungen gleich): Pt1–Pt2 266.1(3), 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–P1 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), Pt1–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 Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Firma Degussa AG unterstützt. - 15. Mitteilung: [1].

stand entspricht dem in anderen zweikernigen Platin(II)-Verbindungen^[11].

Der Versuch, die beiden einzähnigen Liganden am Platinatom Pt²⁺ in **8–11** durch ein weiteres chelatbildendes Phosphan zu ersetzen, führte zu einem überraschenden Resultat. Die Einwirkung von diphos oder dpmb auf **8, 10** und **11** ergibt die Komplexe **12–14**, die laut IR-Spektrum ein intaktes CS₂- oder CSSe-Molekül in verbrückender Position enthalten^[12]. Die Lage der CS-Valenzschwingung bei ca. 900 cm⁻¹ ist mit der der Verbindung [Pt₂Cl₂(μ-Ph₂P-CH₂-PPh₂)₂(μ-CS₂)] vergleichbar, für die eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt^[13]. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **13** besteht aus zwei AB-Teilspektren, die von zwei Phosphoratom-Paaren (P_A, P_B und P_X, P_Y) in ähnlicher chemischer Umgebung herrühren^[12b].



	M	E	P~P
8, 12	Pt	S	diphos
10, 13	Pt	Se	dpmb
11, 14	Pd	Se	diphos

Die Umsetzung von **9** mit diphos liefert kein zu **12–14** analoges Produkt. Zwar wird wiederum PPh₃ verdrängt, doch weist die ν(CS)-Bande bei 1055 cm⁻¹ auf eine CS-Brücke im gebildeten Zweikernkomplex hin. Ob die Bruchstücke CS und S oder Se zum entsprechenden Heteroallen rekombinieren, hängt somit offensichtlich sowohl vom Metall als auch von den Liganden ab.

Eingegangen am 21. Februar 1985 [Z 1182]

- [1] H. Werner, O. Kolb, *Chem. Ber.* **118** (1985) 880.
- [2] J. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 359, zit. Lit.
- [3] a) H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem. 91* (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 627; b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1654.
- [4] Darstellung aus [M(η²-CSE)(PPh₃)₂] (E = S, Se) und diphos oder dpmb. 4: M. Ebner, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985; 5, 6: H. Werner, M. Ebner, *J. Organomet. Chem.* **258** (1983) C52; 7: H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff, U. Schubert, *Organometallics* **2** (1983) 891.
- [5] a) **8–11** werden durch 60–90 min Röhren einer Suspension von 0.4 mmol **4–7** in 20 mL Aceton mit einer äquimolaren Menge [Pt(PPh₃)₄] oder [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₃] hergestellt. Der orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit Aceton und Ether gewaschen, in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst und an Alox (Woelm, Aktivitätsstufe III) mit CH₂Cl₂ (**8, 9, 11**) oder Benzol (**10**) chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein wenig luftempfindlicher Feststoff, der mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 70–90%; korrekte C, H, Pt, Pd-Analysen. – b) Zersetzungspunkte (Zers.-P.) durch Differentialthermoanalyse bestimmt; IR in Nujol; ³¹P-NMR (90 MHz, ext. 85% H₃PO₄) in CH₂Cl₂/C₆D₆ (1 : 10) mit 1% Cr(acac)₃, alle Signale dd. – **8**: Zers.-P. 197°C; IR: ν(CS) = 1305 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ(P_A) = 58.79, δ(P_B) = 27.56, δ(P_X) = 47.83, J(P_AP_B) = 147, J(P_AP_X) = 3, J(P_BP_X) = 27, J(Pt¹P_A) = 3200, J(Pt¹P_X) = 3160, J(Pt²P_B) = 2330 Hz. – **9**: Zers.-P. 178°C; IR: ν(CS) = 1305 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ(P_A) = 59.87, δ(P_B) = 28.13, δ(P_X) = 42.97, J(P_AP_B) = 148, J(P_AP_X) = 5, J(P_BP_X) = 25, J(Pt¹P_A) = 3180, J(Pt¹P_X) = 3280, J(Pt²P_B) = 2400 Hz. – **10**: Zers.-P. 162°C; IR: ν(CS) = 1305 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ(P_A) = 22.47, δ(P_B) = 7.18, δ(P_X) = 1.22, J(P_AP_B) = 184, J(P_AP_X) = 24, J(P_BP_X) = 18, J(Pt¹P_B) = 3100, J(Pt¹P_X) = 3640, J(Pt²P_A) = 2060 Hz. – **11**: Zers.-P. 135°C; IR: ν(CS) = 1300 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ(P_A) = 59.14, δ(P_B) = 28.32, δ(P_X) = 42.03, J(P_AP_B) = 148, J(P_AP_X) = 5, J(P_BP_X) = 26, J(Pt²P_B) = 2360 Hz.
- [6] W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta* **44** (1980) L151.
- [7] W. M. Hawling, A. Walker, M. A. Woitzik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 11.

- [8] O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2676.
- [9] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.

- [10] Kristalle aus Aceton. Triklin, Raumgruppe Pī, Z=4; a = 1434.7(3), b = 1452.8(1), c = 2522.3(3) pm, α = 89.0(2), β = 88.8(1), γ = 70.8(2)^o, V = 5257 · 10⁶ pm³; ρ_{theor.} = 1.67 g/cm³; 5° < 2θ < 32° (MoK_α, λ = 71.069 pm); 5038 unabhängige Reflexe; Lage der Platinatome mit Multan-80, Lage der übrigen Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen; R₁ = 0.098, R₂ = 0.113 für 4228 Struktur faktoren (F₀ ≥ 2.96 σ(F₀)). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51355, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] Beispiele: [Cl(PPh₃)₂Pt(μ-CO)Pt(PPh₃)₂Cl]: 264.3 pm; R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 42; [(PPh₃)₂Pt(μ-S)Pt(CO)PPh₃]: 264.7 pm; A. Skapski, P. Traughton, *Chem. Commun.* **1969**, 170.

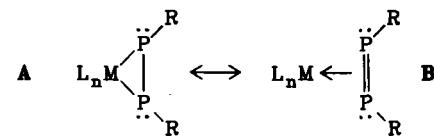
- [12] a) **12–14** werden durch 60–90 min Röhren einer Suspension von 0.15 mmol **8, 10, 11** in 10 mL Aceton mit einer äquimolaren Menge diphos oder dpmb hergestellt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 92% (12), 65% (13), 77% (14); korrekte C, H, Pt, Pd-Analysen. – b) Zersetzungspunkte, IR und ³¹P-NMR wie bei **8–11** [5]. – **12**: Zers.-P. 251°C; IR: ν(CS) = 885 cm⁻¹; ³¹P-NMR nicht genau analysierbar; zwei AB-Teilspektren, die stark überlagern. – **13**: Zers.-P. 226°C; IR: ν(CS) = 920 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ(P_A) = 39.78, δ(P_B) = 37.73, δ(P_X) = 33.47, δ(P_Y) = 32.83, J(P_AP_B) = 46, J(P_XP_Y) = 16, J(P_AP_X) = 7, J(P_BP_Y) = 6, J(Pt¹P_A) = 4120, J(Pt¹P_B) = 2600, J(Pt²P_X) = 4400, J(Pt²P_Y) = 2380 Hz. – **14**: Zers.-P. 198°C; IR: ν(CS) = 905 cm⁻¹.

- [13] T. S. Cameron, P. A. Gardner, K. R. Grundy, *J. Organomet. Chem.* **212** (1981) C19.

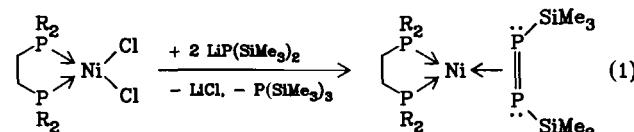
Chelatstabilisierte Diphosphen- und Diphosphorkomplexe des Nickels**

Von Hans Schäfer*, Dieter Binder und Dieter Fenske

Diphosphene R-P=P-R haben zwei freie Elektronenpaare und eine Doppelbindung und können demnach sehr unterschiedlich an Übergangsmetalle koordinieren^[1]. Wir beschäftigen uns mit Komplexen vom η²-Typ, in denen formal nur die Doppelbindung an ein Metallzentrum gebunden ist^[2]. Diese Koordinationsweise entspricht der Bindung von Olefinen an Übergangsmetalle.



Für eine gewisse Berechtigung beider Grenzformeln **A** und **B** sprechen sowohl die P-P-Abstände (212–215 pm)^[1a-d, 2] als auch die ³¹P-NMR-Spektren (siehe unten). Uns interessieren ausschließlich Komplexe, die formal



1a–c

a, R = Et; **b**, R = c-C₆H₁₁; **c**, R = Ph

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dipl.-Chem. D. Binder, Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[**] Übergangsmetallphosphidokomplexe, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Kristalldaten wurden am Institut für Kristallographie der Universität gemessen. – 9. Mitteilung: H. Schäfer, J. Zipfel, B. Gutekunst, U. Lemmert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.