

[MeC₅H₄(PMe₂Ph)Co(μ-CO)₂CoC₅H₄Me]: 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. Shiao, P. Piraino, G. Bombieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1819; [C₅Me₅(P(OMe)₃)Rh(μ-CO)₂RhC₅Me₅]: H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 97.

[9] Träklin, Raumgruppe P1, Z=2; a=845.1(10), b=945.6(15), c=1537.1(21) pm, α=85.89(12), β=85.31(10), γ=84.12(12)°, V=1215·10⁶ pm³, ρ_{ber.}=1.80 g/cm³, ρ_{exp.}=1.78 g/cm³; 5° < 2θ < 45° (MoKα, λ=71.069 pm, ω-Scan); 3168 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Multan- (Pd, Br) und Fourier-Methode (S, P, O, C); R₁=0.089, R₂=0.106 für 2538 Strukturfaktoren (F₀ > 2.96σ(F₀)). 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. Wülknitz, *Chem. Ber.* 114 (1981) 716.

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

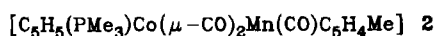
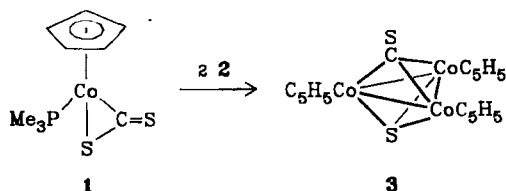
[12] D. J. Evans, G. R. Hughes, D. M. P. Mingos, J. M. Bassett, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1255.

[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*

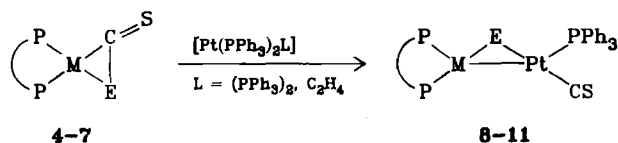
Während für die Spaltung von CS₂ in CS und Schwefel drastische Reaktionsbedingungen erforderlich sind^[2], läßt sich ein entsprechender Vorgang in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen wesentlich leichter realisieren. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung des Co₃-Clusters 3 aus 1 und dem aus 2 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 Chelatphosphan-Komplexe 4–7^[4] reagieren mit [Pt(PPh₃)₄] oder [Pt(C₂H₄)(PPh₃)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 [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 Phosphanplatin-Verbindungen beobachteten kürzlich auch

Scherer et al.^[8], die nach Umsetzung von PtL₃ (L=tBuN=P-N(SiMe₃)tBu) mit CS₂ den Komplex [(PtL(CS))₂(μ-S)] isolierten. Hier liegt Platin allerdings in der Oxidationsstufe +2 vor, und die Metallatome sind nicht miteinander verknüpft.



Verb.	M	E	P-P
4, 8	Pt	S	diphos = Ph ₂ P-CH ₂ CH ₂ -PPh ₂
5, 9	Pt	Se	diphos
6, 10	Pt	Se	dpmh = 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].

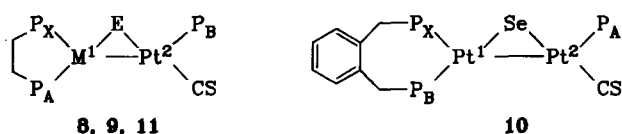


Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von 10^[10]. Das Selenatom und die Platinatome bilden ein beinahe gleichschenkeliges Dreieck, an dem in *trans*-Stellung zu Se der CS-Ligand gebunden ist. Die Metall- und die koordinierten Nichtmetall-Atome liegen nahezu in einer Ebene; die Winkel zwischen den Ebenen [Pt₁Pt₂Se] und [Pt₂Pt₁C1] bzw. [Pt₁Pt₂P3] betragen 5.5 bzw. 4.5°. Der Pt–Pt-Ab-

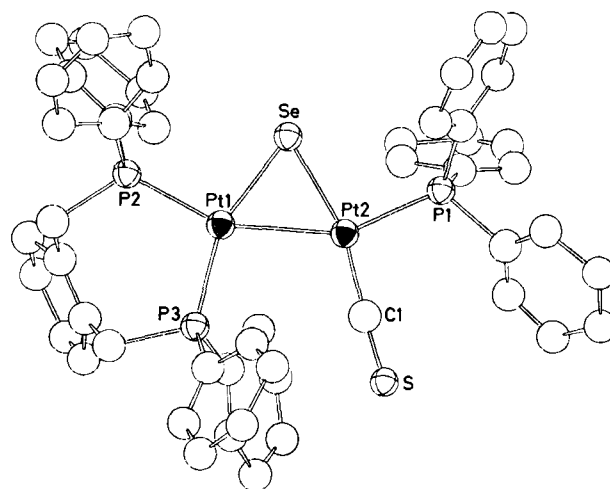


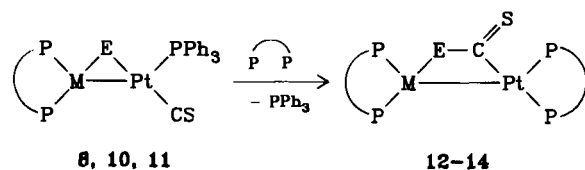
Abb. 1. Struktur von 10 im Kristall. Gezeigt ist eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des abgebildeten Moleküls (die Werte des anderen Moleküls sind innerhalb der Standardabweichungen gleich): Pt₁–Pt₂ 266.1(3), Pt₁–Se 238.5(7), 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–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), 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 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(I)-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 CS-Se-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]

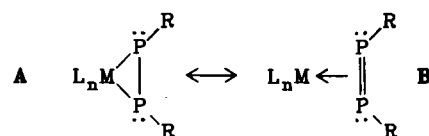
- [1] H. Werner, O. Kolb, *Chem. Ber.* 118 (1985) 880.
 [2] J. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 359, zit. Lit.
 [3] a) H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem.* 91 (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 627; b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 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) C 52; 7: H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff, U. Schubert, *Organometallics* 2 (1983) 891.
 [5] a) 8–11 werden durch 60–90 min Rühren einer Suspension von 0.4 mmol 4–7 in 20 mL Aceton mit einer äquimolaren Menge [Pt(PPh₃)₄] oder [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] 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_A) = 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) L 151.
 [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 P1, 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)°, V = 5257.10⁶ pm³; ρ_{ber.} = 1.67 g/cm³; 5° < 2θ < 32° (MoKα, 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 Strukturaktoren (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)Pt(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 Rühren 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(Pt¹P_X) = 4400, J(Pt¹P_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) C 19.

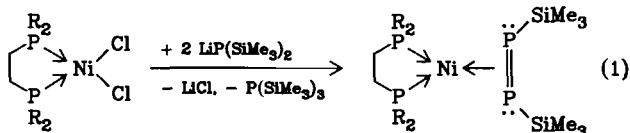
Chelatstabilisierte Diphosphen- und Diphosphorkomplexe des Nickels**

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

2a, 2b

a, R = Et; b, R = n-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.