

## Notiz über neue $\overset{\cdot}{\text{S}}-\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Ylid-Komplexe von Platin(II)

Gen-etsu MATSUBAYASHI, Masaharu TORIUCHI, und Toshio TANAKA  
*Abteilung für Angewandte Chemie, Technische Fakultät der Universität Osaka,  
 Yamadakami, Suita, Osaka 565*  
 (Eingegangen den Oktober 12, 1973)

**Synopsis.** The reaction of  $(\text{CH}_3)_2\text{SNC(O)R}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-p$ ) (Y) with  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in water gives a stable ylide complex,  $\text{PtCl}_2(\text{Y})(\text{DMSO})$ , in which Y coordinates to the Pt(II) via nitrogen and DMSO via the sulfur to form a *cis*-configuration.

In Rahmen einer Untersuchung der Komplexbildung von Yliden haben wir in früheren Mitteilungen über die stabilen  $\overset{\cdot}{\text{S}}-\overset{\cdot}{\text{CH}}$  Ylid-Komplexe<sup>1)</sup> der Palladium(II)- und Platin(II)-dihalogenide und die isoelektronischen  $\overset{\cdot}{\text{S}}-\overset{\cdot}{\text{N}}$  Ylid-Komplexe des Typs  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{Y}$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{Y})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$  und  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Y}$  ( $\text{Y} = S,S$ -Dimethyl-*N*-benzoyl- oder *S,S*-Dimethyl-*N-p*-methylbenzoylsulfilimin) berichtet.<sup>2)</sup> Für die letzten Komplexe wurde IR-spektrometrisch bestätigt, dass der negative Stickstoff gegenüber dem Metallatom als Donator wirkt.

Bei der Umsetzung des  $\overset{\cdot}{\text{S}}-\overset{\cdot}{\text{N}}$  Ylids mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in Wasser beobachteten wir die Bildung eines neuen Komplexes, der Ylid und Dimethylsulfoxid als Liganden enthält.

Wäßrige Lösungen von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  wurden mit einem Überschluß an *S,S*-Dimethyl-*N*-benzoylsulfilimin mehr als 10 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Niederschläge wurden nach dem Abfiltrieren wiederholt mit Methylenchlorid gewaschen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels kristallisiert *S,S*-Dimethyl-*N*-benzoylsulfilimin-dimethylsulfoxid-dichloroplatin(II) (i) als gelbe Nadeln aus Methylenchlorid/Petroläther. Schmp. 129—131.5 °C.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}_2\text{Pt}$ . (Mol.-Gew. 525.4) Ber. C; 25.15, H; 3.26, N; 2.67. Gef. C; 25.46, H; 3.24, N; 2.85, (Mol.-Gew. osmometr. in Chloroform 508). *S,S*-Dimethyl-*N-p*-methylbenzoylsulfilimin-dimethylsulfoxid-dichloroplatin(II) (ii) wurde genauso wie (i) dargestellt. Schmp. 135.5—137.5 °C.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}_2\text{Pt}$ . (Mol.-Gew. 539.4) Ber. C; 26.72, H; 3.55, N; 2.60. Gef. C; 26.90, H; 3.63, N; 2.84. (Mol.-Gew. osmometr. in Chloroform 534).

Das ungebundene Ylid hydrolysiert langsam in Wasser, wobei Benzamid und Dimethylsulfoxid entstehen.<sup>3)</sup> Die zugleich im System befindlichen Platin(II)-Ionen beschleunigen die Spaltung der S-N-Bindung des Ylids. Dabei entsteht Dimethylsulfoxid, welches mit dem Metallion koordiniert. In der wäßrigen Lösung kann Benzamid oder *p*-Methylbenzamid nachgewiesen werden. In den hier in Frage kommenden Versuchen werden Bis(ylid)dichloroplatin(II) und Bis(dimethylsulfoxid)dichloroplatin(II) auch als in Methylenchlorid unlöslichen Niederschläge erhalten.

Die Daten der IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Ylid-Komplexe werden in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Frequenz der C=O Strettschwingung liegt beim komplexierten Ylid um 81 bzw. 105 cm<sup>-1</sup> höher als

TABELLE 1. CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN<sup>a)</sup> UND  $^1\text{H}$ -NMR-DATEN<sup>b)</sup> DER PLATIN(II)-YLID-KOMPLEXE

Verbindung	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{S}-\text{O})$	$\nu(\text{Pt}-\text{S})$	$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$
$\text{Y}_\text{H}^\text{c)}$	1539	—	—	—
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Y}_\text{H}^\text{e)}$	1611	—	—	326, ? <sup>f)</sup>
$\text{PtCl}_2 \cdot (\text{Y}_\text{H})(\text{DMSO})$	1620	1118	437	344, 323
$\text{Y}_{\text{CH}_3}^\text{d)}$	1532	—	—	—
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Y}_{\text{CH}_3}^\text{e)}$	1603	—	—	339, 326
$\text{PtCl}_2 \cdot (\text{Y}_{\text{CH}_3})(\text{DMSO})$	1632	1120	442	358, 344
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}^\text{g)}$	—	1157	450, 430	344, 309
Ylid				
Verbindung	$\delta$ ( $\text{S}-\text{CH}_3$ )	$\delta$ ( $\text{o-H}$ )	$\delta(m\text{-H}$ oder $m,p\text{-H}$ )	$\delta$ ( $\text{S}-\text{CH}_3$ ) $J(^{195}\text{Pt}-$ $\text{S}-\text{CH}_3)$
$\text{Y}_\text{H}$	2.76	8.05	7.38	—
$\text{PtCl}_2 \cdot (\text{Y}_\text{H})$ (DMSO)	3.28	8.18	7.50	3.23
$\text{Y}_{\text{CH}_3}$	2.73	7.93	7.16	—
$\text{PtCl}_2 \cdot (\text{Y}_{\text{CH}_3})$ (DMSO)	3.24	8.06	7.27	3.20
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}^\text{h)}$	—	—	—	3.51
DMSO	—	—	—	2.51

a) In Nujol (cm<sup>-1</sup>), b) Bei 25 °C in Methylenchlorid gegen TMS als internen Standard ( $\delta$ , ppm;  $J$ , Hz),

c)  $\text{Y}_\text{H} = (\text{CH}_3)_2\overset{\cdot}{\text{SNC(O)C}_6\text{H}_5}$ , d)  $\text{Y}_{\text{CH}_3} = (\text{CH}_3)_2\overset{\cdot}{\text{NC(O)C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-p}$ , e) Lit. 2, f) Verdeckt durch Ligandbande g) Lit. 4, h) Lit. 4 in Nitromethan.

beim freien. Daraus ist zu schliessen, dass das Ylid mit dem Stickstoffatom an Platin gebunden wird, wie wir bereits für die Bis(ylid)-Komplexe gefunden haben.<sup>2)</sup> Im freien Dimethylsulfoxid tritt  $\nu(\text{S}-\text{O})$  bei 1045 cm<sup>-1</sup> auf, während bei den Komplexen eine langwellige Verschiebung dieser Bande nach 1118 bzw. 1120 cm<sup>-1</sup> beobachtet wird. Das spricht für das Vorliegen einer Metal-Schwefel-Bindung. Dementsprechend erscheint  $\nu(\text{Pt}-\text{S})$  bei 437 bzw. 442 cm<sup>-1</sup>, wie es ähnlich für  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$  beobachtet wurde.<sup>4)</sup> Aus den  $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ -Daten in der Tabelle wird auf eine *cis*-Konfiguration am Platinatom geschlossen, was in Übereinstimmung mit anderen Dihalogenidplatin(II)-Komplexen<sup>4,5)</sup> steht.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren weisen auf eine erhöhte Abschirmung der Ylid- und Dimethylsulfoxidprotonen in den Addukten gegenüber den freien Liganden hin. Aus den Molgewichtsbestimmungen geht hervor, dass es sich um monomere Moleküle handelt, die ihrerseits in Chloroform keine Liganden abspalten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man dementsprechend nach Zusatz von überschüssigem Dimethylsulfoxid und Ylid für komplexierte und freie Liganden getrennte Signale. Das bedeutet, dass die Ylid-Metall-Bindung wesentlich

stärker ist als in Triphenylphosphin-Ylid-Palladium-Komplexen,<sup>2)</sup> die zum Teil in Lösung dissoziieren. Auf Zusatz von Dimethylsulfid oder Triphenylphosphin zur Komplexlösung liefert aber bald Bis(dimethylsulfid)- oder Bis(triphenylphosphin)dichloroplatin(II). Die Spin-Spin-Kopplungskonstante zwischen <sup>195</sup>Pt und Methylprotonen des koordinierten Dimethylsulfoxids, die dem Wert des Bis(dimethylsulfoxid)dichloroplatins(II) sehr ähnlich ist, zeigt ebenfalls die *cis*-Konfiguration am Platinatom auf.

Wir danken Herrn Dr. F. H. Köhler, Technische Universität München, für die Durchsicht des Manuskript.

#### Literatur

- 1) H. Koezuka, G. Matsubayashi, und T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **13**, 443 (1974).
  - 2) G. Matsubayashi, M. Toriuchi, und T. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1973**, 985.
  - 3) In der Literatur (A. Papa, *J. Org. Chem.*, **35**, 2837 (1970)) wird berichtet, dass *S<sub>2</sub>S*-Dimethyl-*N*-benzoylsulfilimin nicht hydrolysiert. Wir haben jedoch durch die <sup>1</sup>H-NMR-Messung beobachtet, dass nach langer Zeit sogar aus dem Ylid allein in Wasser Dimethylsulfoxid und Benzamid entstehen.
  - 4) J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, und B. B. Wayland, *Inorg. Chem.*, **11**, 1280 (1972).
  - 5) J. R. Farraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds," Plenum Press, N. Y. (1971), p. 165.
-