

Notiz über neue \dot{S} - \ddot{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 $(CH_3)_2SNC(O)R$ ($R = C_6H_5$, $C_6H_4CH_3-p$)(Y) with K_2PtCl_4 in water gives a stable ylide complex, $PtCl_2(Y)(DMSO)$, 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 \dot{S} - \ddot{CH} Ylid-Komplexe¹⁾ der Palladium-(II)- und Platin(II)-dihalogenide und die isoelektronischen \dot{S} - \ddot{N} Ylid-Komplexe des Typs $PdCl_2 \cdot 2Y$, $PdCl_2 \cdot (Y)(P(C_6H_5)_3)$ und $PtCl_2 \cdot 2Y$ ($Y = S, S$ -Dimethyl-*N*-benzoyl- oder *S, S*-Dimethyl-*N-p*-methylbenzoylsulfilimin) berichtet.²⁾ Für die letzten Komplexe wurde IR-spektrometrisch bestätigt, dass der negative Stickstoff gegenüber dem Metallatom als Donator wirkt.

Bei der Umsetzung des \dot{S} - \ddot{N} Ylids mit K_2PtCl_4 in Wasser beobachteten wir die Bildung eines neuen Komplexes, der Ylid und Dimethylsulfoxid als Liganden enthält.

Wäßrige Lösungen von K_2PtCl_4 wurden mit einem Überschuß an *S, S*-Dimethyl-*N*-benzoylsulfilimin mehr als 10 Stdn 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. $C_{11}H_{17}Cl_2NO_2S_2Pt$. (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. osmotr. in Chloroform 508). *S, S*-Dimethyl-*N-p*-methylbenzoylsulfilimin-dimethylsulfoxid-dichloroplatin(II) (ii) wurde genauso wie (i) dargestellt. Schmp. 135.5—137.5 °C. $C_{12}H_{19}Cl_2NO_2S_2Pt$. (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. osmotr. in Chloroform 534).

Das ungebundene Ylid hydrolysiert langsam in Wasser, wobei Benzamid und Dimethylsulfoxid entstehen.³⁾ 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 ¹H-NMR-Spektren der Ylid-Komplexe werden in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Frequenz der C=O Streckschwingung liegt beim komplexierten Ylid um 81 bzw. 105 cm⁻¹ höher als

TABELLE 1. CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN^{a)} UND ¹H-NMR-DATEN^{b)} DER PLATIN(II)-YLID-KOMPLEXE

| Verbindung | $\nu(C=O)$ | $\nu(S-O)$ | $\nu(Pt-S)$ | $\nu(Pt-Cl)$ |
|--|------------|------------|-------------|----------------------|
| Y_H ^{c)} | 1539 | — | — | — |
| $PtCl_2 \cdot 2Y_H$ ^{e)} | 1611 | — | — | 326, ? ^{f)} |
| $PtCl_2 \cdot (Y_H)(DMSO)$ | 1620 | 1118 | 437 | 344, 323 |
| Y_{CH_3} ^{d)} | 1532 | — | — | — |
| $PtCl_2 \cdot 2Y_{CH_3}$ ^{e)} | 1603 | — | — | 339, 326 |
| $PtCl_2 \cdot (Y_{CH_3})(DMSO)$ | 1632 | 1120 | 442 | 358, 344 |
| $PtCl_2 \cdot 2DMSO$ ^{g)} | — | 1157 | 450, 430 | 344, 309 |

| Verbindung | Ylid | | | DMSO | |
|------------------------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| | δ (S-CH ₃) | δ (o-H) | $\delta(m-H$ oder $m,p-H)$ | δ (S-CH ₃) | $J(^{105}Pt-S-CH_3)$ |
| Y_H | 2.76 | 8.05 | 7.38 | — | — |
| $PtCl_2 \cdot (Y_H)(DMSO)$ | 3.28 | 8.18 | 7.50 | 3.23 | 21.7 |
| Y_{CH_3} | 2.73 | 7.93 | 7.16 | — | — |
| $PtCl_2 \cdot (Y_{CH_3})(DMSO)$ | 3.24 | 8.06 | 7.27 | 3.20 | 21.3 |
| $PtCl_2 \cdot 2DMSO$ ^{h)} | — | — | — | 3.51 | 22.0 |
| DMSO | — | — | — | 2.51 | — |

a) In Nujol (cm⁻¹), b) Bei 25 °C in Methylenchlorid gegen TMS als internen Standard (δ , ppm; J , Hz),

c) $Y_H = (CH_3)_2\dot{S}NC(O)C_6H_5$, d) $Y_{CH_3} = (CH_3)_2\dot{S}NC(O)C_6H_4CH_3-p$, 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.²⁾ Im freien Dimethylsulfoxid tritt $\nu(S-O)$ bei 1045 cm⁻¹ auf, während bei den Komplexen eine langwellige Verschiebung dieser Bande nach 1118 bzw. 1120 cm⁻¹ beobachtet wird. Das spricht für das Vorliegen einer Metal-Schwefel-Bindung. Dementsprechend erscheint $\nu(Pt-S)$ bei 437 bzw. 442 cm⁻¹, wie es ähnlich für $PtCl_2 \cdot 2DMSO$ beobachtet wurde.⁴⁾ Aus den $\nu(Pt-Cl)$ -Daten in der Tabelle wird auf eine *cis*-Konfiguration am Platinatom geschlossen, was in Übereinstimmung mit anderen Dihalogenidplatin(II)-Komplexen^{4,5)} steht.

Die ¹H-NMR-Spektren weisen auf eine erhöhte Abschirmung der Ylid- und Dimethylsulfoxidprotonen in den Addukten gegenüber den freien Liganden hin. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen geht hervor, dass es sich um monomere Moleküle handelt, die ihrerseits in Chloroform keine Liganden abspalten. Im ¹H-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,²⁾ 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 ¹⁹⁵Pt 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,S*-Dimethyl-*N*-benzoylsulfimin nicht hydrolysiert. Wir haben jedoch durch die ¹H-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.
-