

Reaktionen von bifunktionellen Mercaptanen und Selenomercaptanen mit phosphan-komplexierten d^8 -Metalldichloriden

Max Schmidt* und Gerhard G. Hoffmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 22. September 1978

Phosphan-komplexierte d^8 -Metallchloride (**7**, **8** und **9**) reagieren mit bifunktionellen Mercaptanen (**1** und **2**) und Selenomercaptanen (**3** und **4**) in Benzol unter Bildung luftstabiler phosphan-komplexierter Sechsringe (**10**–**21**). IR-, Raman- und ^1H -NMR-Daten sowie physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Komplexe werden mitgeteilt. Bis(selenylmethyl)sulfid (**4**) wird erstmals beschrieben.

Reactions of Bifunctional Mercaptanes and Selenomercaptanes with Phosphine-coordinated d^8 -Metal Dichlorides

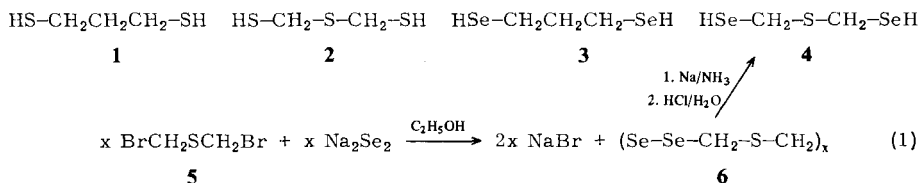
Phosphine-coordinated d^8 -metal dichlorides (**7**, **8**, and **9**) react with bifunctional mercaptanes (**1** and **2**) and selenomercaptanes (**3** and **4**) in benzene to form airstable phosphine-coordinated six-membered ring molecules (**10**–**21**). IR, Raman, and ^1H -NMR spectra as well as physical and chemical properties of the new coordination compounds are reported. Bis(selenylmethyl) sulfide (**4**) is described for the first time.

Vor kurzem haben wir in einer Übersicht die Literatur über Koordinationsverbindungen von Thioethern und einigen analogen Selen- und Tellurverbindungen mit den d^8 -Metallen Nickel, Palladium und Platin zusammengestellt⁽¹⁾ und über eigene Versuche auf diesem Gebiet berichtet^(2,3). In dieser Arbeit beschreiben wir die Ergebnisse von Untersuchungen über das Verhalten von Koordinationsverbindungen der Metalle Ni, Pd und Pt gegenüber einigen mehrfunktionellen Mercaptanen und Selenomercaptanen (Kurzmitteilung über einige Beispiele⁽⁴⁾). Im Vordergrund stand dabei die Synthese sechsgliedriger Ringe mit einem Metallatom im Ring, welche uns nicht zuletzt als Ausgangsmaterialien für neue S- und Se-haltige Ringmoleküle interessant und geeignet erscheinen (z. B. durch schonende Spaltung mit S- bzw. Se-Halogeniden).

Eingesetzte Schwefel- und Selenverbindungen

Bisjetzt noch unbekanntes Bis(selenylmethyl)sulfid (**4**) erhielten wir bei der Umsetzung von Bis(brommethyl)sulfid (**5**)⁽⁵⁾ mit Natriumdiselenid, anschließende Spaltung des Produktes **6** mit Natrium in flüssigem Ammoniak und Hydrolyse.

4 ist ein rötliches Öl von extrem widerlichem Geruch. Es ist löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Diethylether und den chlorierten Methanen. Versuche zur destillativen

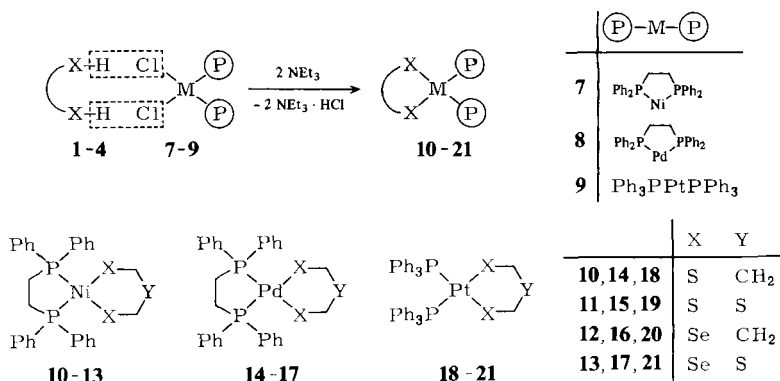


Reinigung des luftempfindlichen **4** scheitern auch im Hochvakuum an seiner thermischen Instabilität. Das ¹H-NMR-Spektrum (in CS₂ gegen Benzol intern) zeigt ein Dublett bei δ = 3.76 für die Methylenprotonen und ein Triplett bei δ = -0.14 für die SeH-Protonen im Intensitätsverhältnis 2:1. Dies beweist, zusammen mit den weiter unten beschriebenen Reaktionsprodukten eindeutig die Zusammensetzung des im Infrarotbereich unterhalb 500 cm⁻¹ transparenten **4**.

Darstellung der Ringverbindungen

Bei der Wahl von d⁸-Metallphosphandichloriden spielt für die Bildung monomerer Reaktionsprodukte der Phosphanligand eine wesentliche Rolle: Im Fall von Nickel und Palladium muß nach den bisherigen Erfahrungen der Ligand dabei zweizählig sein. Mit Nickel erhält man sonst Polymere^{4,6)}, mit Palladium Dimere⁶⁾. Bei Platin genügen dagegen einzählige Liganden.

Die Koordinationsverbindungen Dichloro[ethylenbis(diphenylphosphan)]nickel(II) (**7**), Dichloro[ethylenbis(diphenylphosphan)]palladium(II) (**8**) und Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**9**) reagieren in benzolischer Suspension in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase mit den bifunktionellen Chalkogenverbindungen **1–4** zu den Komplexen **10–21**.



10, 11, 18 und **19** wurden von uns bereits früher⁴⁾ ohne spektroskopische Daten kurz beschrieben; sie sind hier für Vergleichszwecke noch einmal mit aufgeführt.

Alle erstmals beschriebenen Verbindungen sind gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich, bis auf **13**, das darin in kurzer Zeit zerfällt. Sie lassen sich aus ihren Lösungen mit unpolaren Lösungsmitteln, wie n-Hexan, wieder ausfällen. Sie sind alle luft- und feuchtigkeitsstabil. Ausbeuten und analytische Daten s. Tab. 5.

Spektroskopische Untersuchungen

a) ¹H-NMR-Spektren: Mit Ausnahme von **20** konnten von allen Komplexen ¹H-NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Spektren von **10**, **18** und **19** wurden schon früher⁴⁾ beschrieben. Das Spektrum von **11** kann nun ebenfalls eindeutig interpretiert werden⁴⁾.

Für die zum Schwefel und Selen α -ständigen Methylenprotonen ergibt sich eine Verschiebung zu tieferem Feld in der Reihenfolge Ni < Pd \approx Pt (mit Ausnahme von **14** und **18**) und $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ < $-\text{SeCH}_2\text{CH}_2-$ < $-\text{SeCH}_2\text{S}-$ < $-\text{SCH}_2\text{S}-$. Die Spektren sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren der Komplexverbindungen

| Verb. | δ | Ursprung | Verb. | δ | Ursprung |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 11^{a)} | 7.94–7.00 m 3.59 („d ^{ab)} , $J = 5$ Hz) 2.14 (d ^{c)} , $J = 17$ Hz) | aromat. H SCH ₂ S PCH ₂ | 15^{a)} | 8.38–7.60 m 4.45 („d ^{ab)} , $J = 8$ Hz) 2.85 (d ^{c)} , $J = 20$ Hz) | aromat. H SCH ₂ S PCH ₂ |
| 12^{a)} | 8.38–7.54 m 3.03 („q ^{cd)} , $J = 6$ Hz) 2.68–2.34 m ^{e)} 2.56 (d ^{c)} , $J = 17$ Hz) | aromat. H SeCH ₂ SeCH ₂ CH ₂ PCH ₂ | 16^{a)} | 8.36–7.62 m 3.38 („q ^{cd)} , $J = 6$ Hz) 2.78 (d ^{c)} , $J = 20$ Hz) 2.76–2.46 m ^{e)} | aromat. H SeCH ₂ PCH ₂ SeCH ₂ CH ₂ |
| 13^{f)} | 8.03–7.17 m 3.58 („d ^{ab)} , $J = 4$ Hz) 2.08 (d ^{c)} , $J = 18$ Hz) | aromat. H SeCH ₂ S PCH ₂ | 17^{f)} | 8.03–7.33 m 4.00 („d ^{ab)} , $J = 8$ Hz) 2.33 (d ^{c)} , $J = 20$ Hz) | aromat. H SeCH ₂ S PCH ₂ |
| 14^{a)} | 8.40–7.62 m 3.25 („q ^{cd)} , $J = 6$ Hz) 2.79 (d ^{c)} , $J = 20$ Hz) 2.78–2.48 m | aromat. H SCH ₂ PCH ₂ SCH ₂ CH ₂ | 21^{f)} | 7.80–7.03 m 4.18 („td ^{ab,g)} , $J = 6$ Hz) | aromat. H SeCH ₂ S |

a) CDCl₃, TMS ext.; b) P-entkoppelt; Singulett; c) P-entkoppelt; Singulett; d) P-entkoppelt; Triplett; e) überlagert vom PCH₂-Signal; f) CDCl₃, TMS int.; g) Platin-Satelliten ³J(PtH) = 43.5 Hz.

b) Raman-Spektren: Von den Komplexen **10**–**13** und **21** wurden keine Spektren aufgenommen, da sie sich bei unserer Versuchsanordnung im Laserstrahl zu schnell zersetzen. Bei den übrigen Verbindungen ordnen wir folgende Banden zu: Pd–S-Streckschwingung im Bereich von 320–310

Tab. 2. Raman-Spektren

| 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| | | 104 | 103 s | | | 107 s | |
| 116 s | 112 s | 115 s | | 117 s | | | |
| 145 s | 144 s | | | 146 s | | | |
| 167 s | 164 m | | | | 163 m | | |
| | | | | 178 s | 184 s | | |
| | | 190 m | 192 m | | | 187 m | |
| | | | | 198 w | | | |
| | | 223 m | 224 m | 215 m | 212 m | | |
| | | | | 231 m | 224 m | 220 m | (MSe) |
| 241 m | 238 m | 252 m | 252 m | | | | |
| | | 266 w | 266 m | 264 s | 263 s | | |
| 320 s | 314 s | | | | | 267 w | (MSe) |
| | | | | 311 s | 286 s | | (MS) |
| | | | | 328 s | 341 s | | (MS) |
| | | | | | 397 s | | |

cm⁻¹, Pt–S-Streckschwingungen in den Bereichen von 315–285 und 345–325 cm⁻¹, Pd–Se-Streckschwingungen bei 225 und 265 cm⁻¹, Pt–Se-Streckschwingungen bei 220 und 267 cm⁻¹ (Tab. 2).

Tab. 3. IR-Spektren der Mercaptan-Komplexe

| 10 | 14 | 18 | 11 | 15 | 19 | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 998 s | 996 s | 998 s | 998 s | 998 s | 998 s | |
| 986 s | 982 s | 982 s | | | | |
| 976 m | 972 m | 965 w | 976 w | 972 m | 972 m | |
| 924 m | | 948 w | 924 m | | | |
| 920 sh | 920 m | 917 m | 920 sh | 920 m | 920 w | |
| 910 w | 910 sh | | 910 w | 910 sh | | |
| 873 s | 872 s | | 876 s | 878 s | | |
| 861 s | 859 s | 856 s | 853 w | 849 w | | |
| 850 w | 845 w | 844 s | 849 w | 845 w | 850 m | |
| 835 m | 832 m | 839 s | 832 m | 832 m | | |
| 815 s | 815 s | | 816 s | 816 s | | |
| | | | 787 s | 787 s | 791 w | |
| 762 m | | | 763 m | | 761 s | |
| 756 s | 755 s | 756 s | 754 sh | 753 s | | |
| 750 s | 749 sh | 749 s | 747 s | 746 s | 743 s | (CS) |
| 740 s | 741 s | 745 s | 741 s | 739 s | | |
| 730 sh | 738 sh | 741 s | 730 s | 730 sh | | |
| | | 733 s | | | | |
| | | 720 m | | | 720 w | |
| 713 vs | 710 vs | 705 sh | 712 vs | 710 vs | 705 vs | (CS) |
| 702 vs | 700 vs | 700 vs | 702 vs | 700 vs | 700 vs | |
| 695 vs | | | 695 vs | | | |
| 692 vs | 690 sh | 689 vs | | 691 vs | 693 vs | |
| 687 vs | 685 b | 685 sh | 687 vs | 687 vs | | |
| 679 s | 678 s | | 679 s | 679 s | 680 s | |
| 652 s | 650 s | | 653 s | 650 s | | |
| | | | 644 m | 635 m | | |
| 617 m | 614 m | 618 m | 616 m | 616 m | 617 m | |
| 532 vs | 535 vs | 541 vs | 532 vs | 535 vs | 542 vs | |
| 522 vs | 525 vs | 526 vs | 522 vs | 528 vs | 524 vs | |
| | | 515 vs | 510 s | | 517 vs | |
| | | 499 vs | | 490 s | 499 vs | |
| 480 s | 482 s | | 480 s | 482 s | | |
| 472 s | 472 s | | 472 s | 472 s | | |
| | | 459 s | | 456 m | 459 s | |
| 450 w | 452 w | 448 s | | 442 m | 446 s | |
| | 444 s | 441 s | | | | |
| 444 m | 428 s | 425 s | 442 m | 429 m | 425 s | (MS) |
| 429 m | | 418 s | 431 m | | | |
| | | | 408 w | | | |
| 390 m | 385 s | | 391 m | 385 m | 393 s | |
| 380 m | 370 s | 340 s | | 362 m | | |
| 356 s | 338 s | 323 s | 367 m | 330 m | 330 s | (MS) |
| 342 s | | | 347 s | | | |
| 330 sh | | | 332 m | | | |
| 310 m | 312 s | | 325 sh | 315 s | | |
| 290 m | 300 s | 305 s | | 302 s | | |
| 275 w | 285 s | 272 w | 280 m | 280 b | 275 w | |
| 268 w | 265 sh | | | | | |
| 259 m | 252 m | | 259 w | 252 w | 252 w | |
| 244 m | 248 w | 241 m | 242 w | 242 w | 242 w | |
| 220 w | 220 w | | 221 w | 220 w | 220 w | |

c) *Infrarot-Spektren*: Die Infrarotdaten sämtlicher Verbindungen sind in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt.

Die antisymmetrischen C—S-Schwingungen liegen bei 750 und 710 cm^{-1} , die antisymmetrischen C—Se-Schwingungen bei 740 und 690 cm^{-1} . Die Ni—S-Streckschwingungen sind bei 440 und 360 cm^{-1} zu finden. Die Pd—S-Streckschwingungen ordnen wir den Banden bei 430 cm^{-1} und 330 cm^{-1} zu, während die Pt—S-Streckschwingungen bei 425 cm^{-1} und 325 cm^{-1} liegen. Die Ni—Se-Streckschwingungen liegen bei 250 und 215 cm^{-1} , die Pd—Se-Streckschwingungen bei 240 und 210 cm^{-1} und die Pt—Se-Streckschwingungen bei 230 und 205 cm^{-1} .

Tab. 4. IR-Spektren der Selenomercaptan-Komplexe

| 12 | 16 | 20 | 13 | 17 | 21 | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 996 s | 998 s | 998 s | 997 s | 996 s | 998 s | |
| | 971 w | 962 w | 975 m | 970 m | 975 m | |
| 952 m | 952 m | 945 w | | | | |
| 920 m | 919 s | 915 w | 918 m | 918 m | | |
| 871 s | 871 s | | 874 s | 874 s | | |
| 845 m | 841 m | 850 w | 850 s | 848 s | 847 b | |
| 837 m | 837 m | 840 w | 832 w | 832 w | | |
| 808 s | 812 s | 825 w | 810 s | 810 s | 806 m | |
| 746 s | 749 s | 752 vs | 799 sh | | 792 s | |
| | | | 745 b | 746 s | 751 s | (CS) |
| | | | 740 sh | | 741 s | |
| 737 s | 738 s | 738 vs | 735 s | 737 s | 735 s | (CSe) |
| 716 s | 720 s | 735 sh | | 729 s | | |
| 707 s | 709 s | 710 s | | | | |
| | | | 706 s | 707 s | 702 s | (CS) |
| 695 s | 700 s | 700 vs | 699 sh | 700 s | 699 sh | |
| 690 s | 690 s | 687 vs | 691 s | 690 s | 688 s | (CSe) |
| 685 s | 685 s | | 685 sh | 685 sh | | |
| 674 s | 675 s | | 674 s | 674 s | | |
| 645 s | 647 s | 658 s | 647 s | 646 s | | |
| 612 m | 614 m | 615 m | 614 m | 614 m | 616 m | |
| | | | 573 m | 573 m | | |
| 535 vs | 535 vs | 544 vs | 533 s | 534 s | 546 s | |
| 525 vs | 525 vs | 525 vs | 524 s | 526 s | 528 s | |
| | | 517 vs | | | 514 s | |
| | | 509 vs | | | 500 s | |
| 481 vs | 481 s | 494 vs | 481 s | 481 s | | |
| 475 vs | 472 s | 463 s | 475 s | 472 s | 462 m | |
| | | | 462 s | 462 sh | | |
| 450 w | 451 w | 454 sh | 450 w | | | |
| 442 s | 442 s | 440 sh | 441 sh | 441 m | 439 s | |
| 432 s | 438 s | 436 s | 431 s | 428 s | 422 m | |
| | | 420 sh | | | | |
| | | 416 s | | | | |
| 388 s | 381 s | 395 w | 387 s | 384 s | | |
| 372 s | 365 s | 364 s | 373 s | 362 s | | |
| 328 w | 328 w | | 330 w | 325 w | | |
| 298 m | | 272 w | 292 m | | | |
| | | 252 m | 252 m | | | |
| 252 m | 240 m | 230 m | 248 m | 237 m | 230 m | (MSe) |
| 220 s | 210 s | 205 s | 212 m | 208 m | 204 m | (MSe) |

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Falls nicht anders angegeben, Nujolverreibungen, Gerät Perkin-Elmer 283. – Raman-Spektren: Als Feststoff, Gerät Cary 82. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian XL 100 und Varian T 60. – Schmelzpunkte: Gerät DuPont Thermal Analyser. – C,H-Analysen: Gerät Perkin-Elmer 240. Schwefel wurde nach *Schöninger*, Selen nach *McCullough*^{7–9)} bestimmt. Ni, Pd, Pt und P wurden in den Analytischen Laboratorien, Elbach, bestimmt.

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. – Bis(mercaptomethyl)sulfid (**2**)¹⁰⁾ wurde nach Lit.¹¹⁾, 1,3-Propandiselenol (**3**) nach Lit.¹²⁾ dargestellt.

Polymere Verbindung 6: Zu einer Lösung von 20.4 g (100.0 mmol) Natriumdiselenid (dargestellt aus Natrium und Selen in flüssigem Ammoniak) in 300 ml Ethanol wurden langsam unter Rühren 22.0 g (100.0 mmol) **5**³⁾ getropft. Dabei entstand eine zähe, hellgelbe Festschubstanz; die überstehende Lösung wurde dekantiert und das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen. Vor der weiteren Verwendung wurde die plastische Masse unter flüssiger Luft in einem Mörser pulverisiert. Ausb. 19.6 g (90%).

Bis(selenylmethyl)sulfid (4): Zu einer Suspension von 19.6 g (90.0 mmol) **6** in 300 ml flüssigem Ammoniak wurden unter heftigem Rühren langsam 7.60 (0.33 mol) Natrium in kleinen Stückchen gegeben. Das Natrium löste sich mit tiefblauer Farbe. Durch die Reaktion trat immer wieder Entfärbung ein. Am Ende der Reaktion blieb die Lösung über längere Zeit blau gefärbt. (Es muß hierbei vermieden werden, daß zuviel Natrium zugegeben wird, da sonst – nach Abdampfen des Ammoniaks – beim Ansäuern das überschüssige Natrium heftig mit der Säure reagiert!) Nach Abdampfen des Ammoniaks wurden unter Stickstoff und kräftigem Rühren langsam 250 ml halbkonz. Salzsäure (vorgekühlt) zugetropft. Das so erhaltene Gemisch wurde auf eine Mischung aus ca. 1 Liter konz. Salzsäure und Eis gegossen. Dabei entstand eine übelriechende rotbraune Emulsion, die mit mehreren Portionen CS₂ extrahiert wurde. Die vereinigten CS₂-Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der rotbraune, ölige Rückstand konnte jedoch auch i. Hochvak. nicht unzersetzt destilliert werden. Ausb. 8.30 g (42%). – IR (Film, CsJ-Platten): 2984 s, 2918 s, 2281 b (SeH), 1432 sh, 1429 m, 1375 s, 1188 sh, 1169 b, 1100 sh, 958 m, 872 s, 838 s, 775 m, 734 s (CS), 692 s (CSe), 675 w, 560 sh, 552 cm⁻¹ s.

[Ethylenbis(diphenylphosphan)](1,3-propandiselenato)nickel(II) (12): Zu einer Suspension von 0.53 g (1.00 mmol) **7** in 20 ml Benzol wurden gleichzeitig die Lösungen von 0.26 g (1.30 mmol) **3** in 10 ml Benzol und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin in 10 ml Benzol getropft. Die orangerote Suspension färbte sich dabei dunkelrot. Nach Filtrieren, Waschen mit Ethanol und Wasser und Trocknen verbleiben dunkelrote schuppige Kristalle (Tab. 5).

[Ethylenbis(diphenylphosphan)](2-thia-1,3-propandiselenato)nickel(II) (13): Durchführung und Aufarbeitung wie bei **12**. Ansatz: 0.53 g (1.00 mmol) **7**, 0.29 g (1.30 mmol) **4**, 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Produkt violett.

[Ethylenbis(diphenylphosphan)](1,3-propandithiolato)palladium(II) (14): Wie bei **12** aus 0.58 g (1.00 mmol) **8**, 0.14 g (1.30 mmol) **1** und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Produkt gelb.

[Ethylenbis(diphenylphosphan)](2-thia-1,3-propandithiolato)palladium(II) (15): Wie bei **12** aus 0.58 g (1.00 mmol) **8**, 0.16 g (1.30 mmol) **2** und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Gelbes Produkt.

[Ethylenbis(diphenylphosphan)](1,3-propandiselenato)palladium(II) (16): Wie bei **12** aus 0.58 g (1.00 mmol) **8**, 0.26 g (1.30 mmol) **3** und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Orangefarbene schuppige Kristalle.

[Ethylenbis(diphenylphosphan)](2-thia-1,3-propandiselenato)palladium(II) (17): Wie bei **12** aus 0.58 g (1.00 mmol) **8**, 0.29 g (1.30 mmol) **4** und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Produkt orangefarben.

(1,3-Propandiselenato)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**20**): Wie bei **12** aus 0.83 g (1.00 mmol) **9**, 0.26 g (1.30 mmol) **3**, 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Zitronengelbe Nadeln.

(2-Thia-1,3-propandiselenato)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**21**): Wie bei **12** aus 0.83 g (1.00 mmol) **9**, 0.29 g (1.30 mmol) **4** und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Produkt gelb.

Tab. 5. Eigenschaften der Komplexverbindungen

| Verbindung | Zers.-P. [°C] | Ausb. [%] | | S | Analyse Se | C | H |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------|--------------------|------|---------------|------|------|
| C ₂₉ H ₃₀ NiP ₂ S ₂ (10) | 198 | 83.5 | Ber. | 11.4 | — | 61.8 | 5.75 |
| | | | Gef. | 9.94 | — | 61.8 | 5.50 |
| C ₂₈ H ₂₈ NiP ₂ S ₃ (11) | 178 | 68.5 | Ber. | 16.5 | — | 57.8 | 4.85 |
| | | | Gef. | 14.6 | — | 56.5 | 4.84 |
| C ₂₉ H ₃₀ NiP ₂ Se ₂ (12) | 214 | 72.9 | Ber. | — | 24.0 | 53.0 | 4.60 |
| | | | Gef. | — | 25.3 | 52.0 | 4.80 |
| C ₂₈ H ₂₈ NiP ₂ SSe ₂ (13) | 143 | 74.1 | Ber. ^{a)} | 4.75 | 23.4 | 49.8 | 4.18 |
| | | | Gef. | 4.95 | 23.5 | 49.0 | 4.32 |
| C ₂₉ H ₃₀ P ₂ PdS ₂ (14) | 212 | 88.2 | Ber. | 10.5 | — | 57.0 | 4.95 |
| | | | Gef. | 10.4 | — | 56.1 | 5.05 |
| C ₂₈ H ₂₈ P ₂ PdS ₃ (15) | 183 | 85.5 | Ber. | 15.3 | — | 53.5 | 4.49 |
| | | | Gef. | 15.0 | — | 53.0 | 4.65 |
| C ₂₉ H ₃₀ P ₂ PdSe ₂ (16) | 218 | 75.3 | Ber. | — | 22.4 | 49.9 | 4.29 |
| | | | Gef. | — | 22.7 | 48.9 | 4.62 |
| C ₂₈ H ₂₈ P ₂ PdSSe ₂ (17) | 182 | 69.2 | Ber. ^{b)} | 4.44 | 21.8 | 46.5 | 3.91 |
| | | | Gef. | 5.25 | 21.9 | 45.9 | 3.92 |
| C ₃₉ H ₃₆ P ₂ PtS ₂ (18) | 220 | 83.5 | Ber. | 7.76 | — | 56.7 | 4.39 |
| | | | Gef. | 7.23 | — | 55.8 | 4.45 |
| C ₃₈ H ₃₄ P ₂ PtS ₃ (19) | 180 | 70.8 | Ber. | 11.4 | — | 54.1 | 4.06 |
| | | | Gef. | 11.2 | — | 54.2 | 4.18 |
| C ₃₉ H ₃₆ P ₂ PtSe ₂ (20) | 199 | 80.3 | Ber. | — | 17.2 | 50.9 | 3.95 |
| | | | Gef. | — | 17.1 | 50.0 | 4.48 |
| C ₃₈ H ₃₄ P ₂ PtSSe ₂ (21) | 149 | 51.2 | Ber. ^{c)} | 3.42 | 16.8 | 48.7 | 3.42 |
| | | | Gef. | 3.53 | 18.0 | 48.2 | 3.72 |

^{a)} Ber. Ni 8.70 P 9.17 Gef. Ni 7.96 P 8.45. ^{b)} Ber. Pd 14.7 P 8.57 Gef. Pd 13.7 P 7.82

^{c)} Ber. Pt 20.8 P 6.61 Gef. Pt 21.1 P 5.53.

Literatur

- ¹⁾ M. Schmidt und G. G. Hoffmann, Phosphorus Sulfur **4**, 239 (1978).
- ²⁾ M. Schmidt und G. G. Hoffmann, Phosphorus Sulfur **4**, 249 (1978).
- ³⁾ M. Schmidt und G. G. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- ⁴⁾ M. Schmidt und G. G. Hoffmann, J. Organomet. Chem. **124**, C 5 (1977).
- ⁵⁾ E. Weißflog und M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 146 (1977).
- ⁶⁾ T. B. Rauchfuss und D. M. Roundhill, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3386 (1975); T. B. Rauchfuss, J. Shing Shu und D. M. Roundhill, Inorg. Chem. **15**, 2069 (1976).
- ⁷⁾ E. S. Gould, Anal. Chem. **23**, 1502 (1951).
- ⁸⁾ J. D. McCullough, T. W. Campbell und N. J. Krilanowich, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 638 (1946).
- ⁹⁾ B. Block, Dissertation, Univ. Würzburg 1968.
- ¹⁰⁾ M. Schmidt und L. Endres, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 632 (1975).
- ¹¹⁾ E. Weißflog und M. Schmidt, Phosphorus Sulfur, im Druck.
- ¹²⁾ W. Levason, C. A. McAuliffe und S. G. Murray, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 269.