

Die Bildung zwitterionischer Chelatliganden bei Insertionsreaktionen von CS₂ in Pd—P- und Pd—H-Bindungen

Helmut Werner* und Werner Bertleff

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

Eingegangen am 6. April 1979

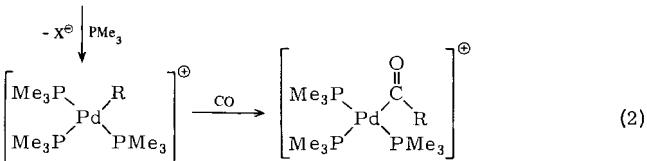
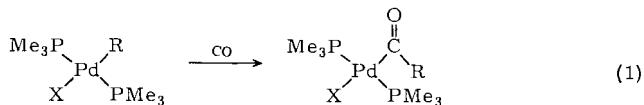
Kohlenstoffdisulfid reagiert mit *trans*-[(PMe₃)₂Pd(CH₃)I] unter Insertion in die Pd—CH₃-Bindung zu dem Dithioacetat-Komplex *trans*-[(PMe₃)₂Pd(S₂CCH₃)I] (2). Im Gegensatz dazu findet bei den Reaktionen von CS₂ mit *trans*-[(PMe₃)₂Pd(COCH₃)I] und [(PMe₃)₃PdR]BPh₄ (R = CH₃, COCH₃, C₆H₅) eine Einschiebung des Kohlenstoffdisulfids in eine der Pd—PMe₃-Bindungen statt, und man erhält erstmalig die Chelat-Komplexe [(PMe₃)₂CPMe₃]Pd(COCH₃)I] (13) und [(PMe₃)₂Pd(S₂CPMe₃)R]BPh₄ [R = CH₃ (7), COCH₃ (8), C₆H₅ (11)] mit dem Zwitterion-Liganden ²S₂CPMe₃. Bei der Reaktion von [(PMe₃)₃PdC₆H₅]BPh₄ mit CS₂ kann neben 11 ein „1:2-Addukt“ 10 mit einem σ-gebundenen Kohlenstoffdisulfid-Liganden isoliert werden. – Die Umsetzungen von [(PR₃)₃PdH]BPh₄ (R = Me, Et) mit CS₂ führen nach primärer Insertion und anschließender Ligandenverschiebung zu den Komplexen [(PR₃)₂Pd(S₂CHPR₃)]BPh₄ [R = Me (16), Et (17)], in denen die Zwitterionen ²S₂CHPR₃ ebenfalls zweizähnig koordiniert sind.

Formation of Zwitter-ionic Chelating Ligands During Insertion Reactions of CS₂ into Pd—P and Pd—H Bonds

Carbon disulfide reacts with *trans*-[(PMe₃)₂Pd(CH₃)I] by insertion into the Pd—CH₃ bond to form the dithioacetate complex *trans*-[(PMe₃)₂Pd(S₂CCH₃)I] (2). In contrast, insertion of carbon disulfide into one of the Pd—PMe₃ bonds occurs in the reactions of CS₂ with *trans*-[(PMe₃)₂Pd(COCH₃)I] and [(PMe₃)₃PdR]BPh₄ (R = CH₃, COCH₃, C₆H₅) to give the complexes [(PMe₃)₂CPMe₃]Pd(COCH₃)I] (13) and [(PMe₃)₂Pd(S₂CPMe₃)R]BPh₄ [R = CH₃ (7), COCH₃ (8), C₆H₅ (11)], the first chelate complexes containing the zwitter-ion moiety ²S₂CPMe₃. In the reaction of [(PMe₃)₃PdC₆H₅]BPh₄ with CS₂ besides 11 a „1:2-adduct“ containing a σ-bonded carbon disulfide ligand can be isolated. – The reactions of [(PR₃)₃PdH]BPh₄ (R = Me, Et) with CS₂ lead via primary insertion and subsequent ligand migration to the complexes [(PR₃)₂Pd(S₂CHPR₃)]BPh₄ [R = Me (16), Et (17)], in which the zwitter-ions ²S₂CHPR₃ are coordinated also as bidentate ligands.

Wir haben kürzlich darüber berichtet¹⁾, daß neutrale und auch kationische Organotrimethylphosphoran-palladium-Komplexe des Typs *trans*-[(PMe₃)₂Pd(R)X] und [(PMe₃)₃PdR]⁺ (R = CH₃, C₆H₅; X = Halogen) mit CO zu den entsprechenden Acyl-Verbindungen *trans*-[(PMe₃)₂Pd(COR)X] und [(PMe₃)₃PdCOR]⁺ reagieren.

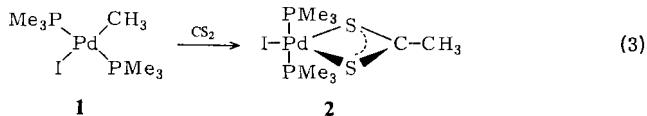
Die Geschwindigkeit der Reaktion nach Gl. (1) ist wesentlich größer als diejenige nach Gl. (2), so daß sich vor allem die Neutralkomplexe *trans*-[(PMe₃)₂Pd(R)X] als Ausgangsverbindungen für das Studium weiterer Insertionsreaktionen anbieten.



Der CO-Einschiebung in eine Metall-C-Bindung geht wahrscheinlich immer – zumindest in den bisher genauer untersuchten Fällen²⁾ – eine Anlagerung des Kohlenoxids an das Metall, d. h. die Knüpfung einer Metall-CO-Bindung, voraus. Aufgrund dieser Erkenntnis könnte man erwarten, daß Liganden, welche ähnliche Eigenschaften wie CO besitzen und zu einer Insertion fähig sind, analog reagieren. Nach Untersuchungen von Herberhold und Süß-Fink³⁾ an den Systemen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ und $(\text{Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ sind die Donor/Akzeptor-Eigenschaften von $\text{L} = \text{CO}$ und CS_2 vergleichbar; außerdem sind einige Beispiele von CS_2 -Insertionsreaktionen bekannt^{2, 4)}. Wir waren daher interessiert zu erfahren, ob CS_2 auch mit $\text{trans}-[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{R})\text{X}]$ und $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdR}]^+$ reagiert und auf diesem Wege (Dithiocarboxylato)palladium-Komplexe zugänglich sind.

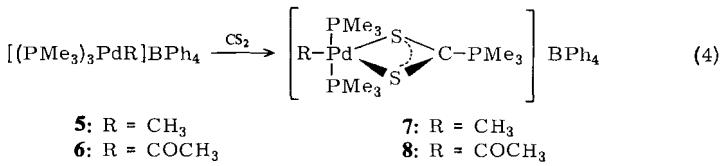
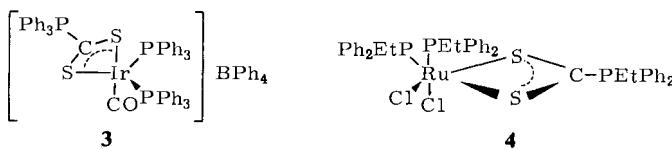
Ergebnisse

Der ausgehend von $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ leicht erhältliche *trans*-Komplex **1**¹⁾ reagiert mit CS_2 erwartungsgemäß nach Gl. (3) zu **2**.

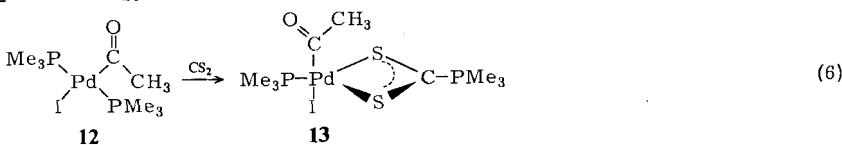
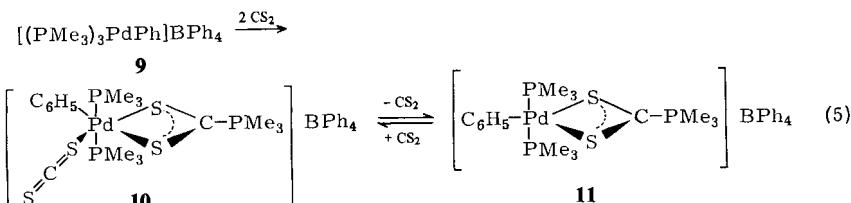


Aus den IR- und NMR-Daten schließen wir, daß der durch Insertion gebildete S_2CCH_3 -Ligand als Dithioacetat über *beide* Schwefelatome gebunden vorliegt. Mit dieser Annahme steht in Einklang, daß sich **2** sowohl gegenüber NaH als auch gegenüber CH_3I inert verhält (siehe hierzu Lit.⁵⁾).

Eine völlig andersartige Einschiebung tritt bei der Reaktion von $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdCH}_3]\text{BPh}_4$ (**5**) mit CS_2 ein. Es bildet sich zwar auch hier formal ein „1:1-Addukt“, doch weist die deutliche Differenz der chemischen Verschiebung für die zwei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. 2) auf eine unterschiedliche Koordination der PMe_3 -Gruppen hin. Roper et al.⁶⁾ haben kürzlich bewiesen, daß ein früher als $[\text{Ir}(\text{CO})(\pi\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_3]\text{BPh}_4$ formulierter Komplex eine Konstitution gemäß $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{S}_2\text{C}\text{PPh}_3)]\text{BPh}_4$ (**3**) besitzt. In jüngster Zeit berichteten Stephenson et al.⁷⁾ über Reaktionen der Komplexe $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3$ mit CS_2 und erwähnten dabei – im Fall $\text{PR}_3 = \text{PEtPh}_2$ – die Isolierung eines „1:1-Addukts“ **4**, in dem wahrscheinlich chelatartig gebundenes $\text{S}_2\text{CPEtPh}_2$ als Ligand vorliegt. Wir nehmen aufgrund der spektroskopischen Daten an, daß in dem aus **5** und CS_2 erhaltenen Produkt **7** das zu ${}^\ominus\text{S}_2\text{C}-\overset{\oplus}{\text{PPh}}_3$ und ${}^\ominus\text{S}_2\text{C}-\overset{\oplus}{\text{PEtPh}}_2$ analoge Zwitterion ${}^\ominus\text{S}_2\text{C}-\overset{\oplus}{\text{PMe}}_3$, das in freier Form bei der Umsetzung von CS_2 mit PMe_3 entsteht, koordiniert ist.



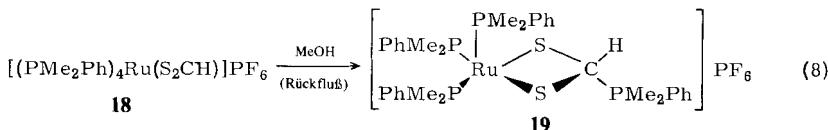
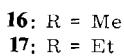
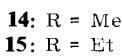
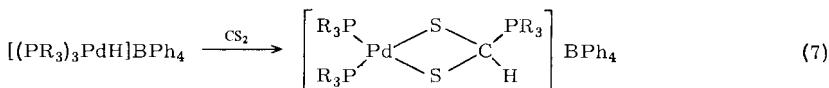
6 reagiert ebenso wie **5** mit CS₂ zu einem entsprechenden kationischen Komplex **8** mit einer Pd–S₂CPMe₃-Gruppierung [siehe Gl. (4)]. Bei der Umsetzung von **9** mit CS₂ erhält man zunächst ein Produkt **10**, dessen Elementaranalysen auf ein 1:2-Addukt hinweisen. Im Unterschied zu **7** und **8** besitzt **10** im IR-Spektrum eine zusätzliche intensive Bande bei 1510 cm⁻¹. Diese läßt sich sowohl in Nujol als auch in CH₂Cl₂ beobachten, nimmt allerdings mit der Zeit langsam an Intensität ab. In Analogie zu Befunden von Yagupsky und Wilkinson⁸⁾, die IrCl(PPh₃)₃ mit CS₂ in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt, vermuten wir, daß diese Schwingung einem linear über Schwefel gebundenen CS₂-Molekül zuzuordnen ist. Eine Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Ether verändert die Bande nicht; bei Verwendung von Solvensgemischen wie Aceton/Ether oder Nitromethan/Ether, die eine Komponente mit Donoreigenschaften besitzen, verschwindet sie jedoch vollständig. Offensichtlich wird beim Lösen von **10** in Aceton oder Nitromethan die Pd–SCS-Bindung gespalten, und es entsteht die zu **7** und **8** analoge Verbindung **11** [Gl. (5)]. Die ¹H-NMR-Daten von **10** und **11** stimmen praktisch überein. Mit reinem CS₂ reagiert **11** zu **10** zurück.



Ein Komplex mit dem $\text{S}_2\text{C} - \overset{\oplus}{\text{PMe}_3}$ -Zwitterion bildet sich auch – gemäß Gl. (6) – bei der Reaktion von **12**¹⁾ mit CS₂. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als die zu **12** völlig strukturanaologe Neutralverbindung **1** mit CS₂ unter Insertion in die Palladium-C-Bindung und nicht in eine der Palladium-Phosphan-Bindungen reagiert. **13** ist thermisch sehr stabil und fällt bei der Synthese praktisch analysenrein, d. h. frei von Zersetzungprodukten, an. Das Massenspektrum zeigt im Unterschied zu **2** das Molekül-Ion, und zwar mit relativ hoher Intensität.

Einen Unterschied in der Konstitution der gebildeten Produkte findet man nicht nur bei den Reaktionen von *trans*-[(PMe₃)₂Pd(CH₃)I] (1) und *trans*-[(PMe₃)₂Pd(COCH₃)I] (12), sondern auch bei den Reaktionen von [(PMe₃)₃PdR][⊕] (R = CH₃, COCH₃, C₆H₅) und dem Hydrido-Komplexbildung [(PMe₃)₃PdH]^{⊕1)} mit CS₂. Die NMR-Daten des nach Gl. (7) erhaltenen 1:1-Addukts 16 belegen eindeutig, daß bei der Umsetzung nicht nur eine Einschiebung von CS₂ in die Pd–H-Bindung, sondern auch eine Wanderung eines der Phosphanliganden vom Metall zum Kohlenstoff stattgefunden hat. Als mechanistische Alternative wäre auch eine primäre Insertion von CS₂ in eine Pd–PMe₃-Bindung und eine nachfolgende Hydridverschiebung vom Palladium zum CS₂-Kohlenstoffatom denkbar.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **16** beobachtet man an Stelle eines Signals bei ca. -7 ppm (wie im Spektrum von **14** für Pd-H) ein Signal der relativen Intensität 1 bei 5.67 ppm, das durch die unterschiedlich gebundenen Phosphoratome in ein Dublett von Triplets aufgespalten ist. Ein entsprechender Rutheniumkomplex **19** mit dem Chelatliganden $\text{S}_2\text{CHPM}_2\text{Ph}^\ominus$ wurde kürzlich von Ashworth et al.⁹⁾ isoliert, und zwar entsteht dieser durch thermische Umlagerung des bei der Reaktion von $[\text{HRu}(\text{PMe}_2\text{Ph})_5]\text{PF}_6$ mit CS_2 primär gebildeten Dithioformiat-Komplexes **18** [siehe Gl. (8)]. Die chemische Verschiebung des CH-Protons von $\text{S}_2\text{CHPM}_2\text{Ph}^\ominus$ in **19** beträgt 6.25 ppm (in CD_2Cl_2). Konstitutionsbeweisend für **16** ist neben dem ^1H -NMR- auch das ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]$ Aceton), das neben den Signalen für die PCH_3 -Kohlenstoffatome bei $\delta = 15.09$ (vt, $N = 31.6$ Hz) und 5.165 (d, $^1J(\text{PC}) = 58.8$ Hz) noch ein Dublett bei $\delta = 45.27$ ($^1J(\text{PC}) = 53.7$ Hz) aufweist. Im Off-Resonance-Spektrum beobachtet man mit gleicher chemischer Verschiebung ein Dublett von Doublets, das durch Kopplung des $\text{S}_2\text{CHPM}_2\text{Ph}$ -Kohlenstoffatoms mit dem einzelnen CH-Proton und dem an C gebundenen Phosphoratom resultiert.



Der Hydridotris(trimethylphosphan)-Komplex **15**¹⁰⁾ reagiert mit CS₂ ganz analog wie **14** [siehe Gl. (7)]. Wir haben auch diese Reaktion untersucht, da das Kation von **15** im Gegensatz zu demjenigen von **14** starr ist (d. h. die PEt₃-Liganden in *cis*- und *trans*-Stellung zum Hydrid nicht ihren Platz tauschen) und wir herausfinden wollten, ob die Beweglichkeit der Trimethylphosphane in **14** für die bereitwillige Bildung des Ions S₂CHPMe₃[⊖] verantwortlich ist. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein. Die ¹H- und ³¹P-NMR-Daten von **17** (Tab. 1 und 2) bestätigen die angegebene Konstitution und belegen damit, daß die Bildung der S,S-gebundenen Chelatliganden S₂CHPR₃[⊖] nicht – oder zumindest nicht entscheidend – von der Art des Phosphans abhängig ist.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der synthetisierten Palladiumkomplexe (60 MHz; chemische Verschiebungen δ positiv zu niederen Feldstärken, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J und N in Hz)

Komplex	Solvans	PdP(CH ₃) ₃	CP(CH ₃) ₃	S ₂ CHPR ₃	R					
		δ	N	$\delta(d)$	$^2J_{\text{PH}}$	$\delta(dt)$	$^2J_{\text{PH}}$	$^4J_{\text{PH}}$	δ	J_{PH}
2	CH ₂ Cl ₂	1.42 (vt)	7.8						2.65 (s)	
7^{a)}	CH ₂ Cl ₂	1.27 (vt)	6.8	1.58	13.0				0.37 (t)	7.0
8^{a)}	CH ₂ Cl ₂	1.20 (vt)	6.8	1.57	13.0				2.40 (t)	1.0
11^{a)}	CH ₂ Cl ₂	1.05 (vt)	7.4	1.53	13.0				7.09 (m)	
13	CH ₂ Cl ₂	1.42 (d) ^{b)}		1.86	13.0				2.19 (s)	
16^{a)}	CD ₃ NO ₂	1.50 (vt)	11.0	1.85	13.0	5.67	4.8	1.4		
17^{a)}	(CD ₃) ₂ CO	c)		c)		6.0	3.8	0.8		

^{a)} Signal von BP₄[⊖] bei $\delta = 7.09$ (m). – ^{b)} $^2J_{\text{PH}} = 9.6$. – ^{c)} Mehrere Multipletts für PdP(C₂H₅)₃ und CP(C₂H₅)₃-Protonen zwischen $\delta = 0.94$ und 2.68.

Tab. 2. ³¹P-NMR-Daten der synthetisierten Palladiumkomplexe (40.5 MHz; chemische Verschiebungen δ positiv zu niederen Feldstärken, ext. H₃PO₄; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstante J in Hz)

Komplex	Solvans	PdPR ₃	CPR ₃		
		δ	J_{PP}	δ	J_{PP}
2	CH ₂ Cl ₂	–21.05 (s)			
7	CH ₂ Cl ₂	–14.81 (s)		21.60 (s)	
8	CD ₃ NO ₂	–21.11 (s)		21.23 (s)	
11	CH ₂ Cl ₂	–18.21 (s)		22.05 (s)	
13	CH ₂ Cl ₂	–16.95 (d)	14.9	29.78 (d)	14.9
16	(CD ₃) ₂ CO	–15.44 (s)		30.14 (s)	
17	(CD ₃) ₂ CO	16.83 (s)		38.31 (s)	

Schlußbemerkung

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß für Insertionsreaktionen von Kohlenstoffdisulfid mit quadratisch-planaren Palladium(II)-Komplexen des Typs *trans*-[(PM₃)₂Pd(R)X] und [(PM₃)₃PdR][⊕] eine mechanistische Alternative existiert. Entgegen unserer ursprünglichen Erwartung dominiert nicht – wie im Fall des Kohlenmonoxids – die Einschiebung in die entsprechende Pd – C-Bindung, sondern die Einschiebung in eine der Pd – PM₃-Bindungen, und zwar im Fall der Kationen [(PM₃)₃PdR][⊕] in diejenige, welche sich in *trans*-Stellung zu dem Alkyl-, Acyl- oder Aryl-Liganden befindet. Diese Stereoselektivität ist wahrscheinlich auf den starken *trans*-Effekt des Restes R zurückzuführen. Die Labilisierung der zu R *trans*-ständigen Pd – PM₃-Bindung dürfte auch die Ursache dafür sein, daß die Geschwindigkeit der Insertionsreaktionen der Komplexkationen [(PM₃)₃PdR][⊕] (R = CH₃, COCH₃, C₆H₅) wesentlich größer als die der Umsetzung von *trans*-[(PM₃)₂Pd(CH₃)I] mit CS₂ ist.

Daß bei den Reaktionen der Hydrido-Komplexe [(PR₃)₃PdH][⊕] mit Kohlenstoffdisulfid keine Verbindungen mit einem Zwitterion S₂C[⊕]PR₃ erhalten werden, liegt möglicherweise in sterischen Faktoren begründet. Palladium(II) bevorzugt die Koordi-

nationszahl 4, die ohne Eliminierung eines Phosphans im vorliegenden Fall nur dann erreicht werden kann, wenn sich – nach primärer Insertion und anschließender Ligandenverschiebung – das Zwitterion ${}^{2\ominus}S_2CH\overset{\oplus}{P}R_3$ bildet.

7, 8, 10, 11 und **13** sind die ersten Komplexe mit dem zwitterionischen Chelatliganden ${}^{\ominus}S_2CPMe_3$. Wir erwarten aufgrund ihrer bereitwilligen Bildung und ihrer auffallenden Stabilität, daß auch von anderen Übergangsmetallen entsprechende Koordinationsverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $L_mM(S_2CPMe_3)_n$ zugänglich sind.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* durch Personal- und Sachmittel sowie von den Firmen *DEGUSSA* und *BASF* durch wertvolle Chemikalienspenden unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.-P. Kneis für NMR-Messungen, Fräulein R. Schedl und Frau E. Ullrich für die Durchführung von Elementaranalysen.

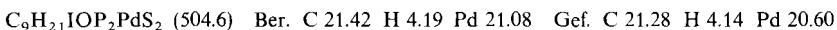
Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen *trans*- $[(PMMe_3)_2Pd(R)I]$ ($R = CH_3, COCH_3$)¹¹, $[(PMMe_3)_3PdR]BPh_4$ ($R = H, CH_3, COCH_3, C_6H_5$)¹¹ und $[(PEt_3)_3PdH]BPh_4$ ¹⁰ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Varian T 60 und Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan.

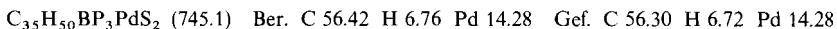
1) (*Dithioacetato*)bis(*trimethylphosphan*)palladiumiodid (**2**): Die Lösung von 560 mg *trans*- $[(PMMe_3)_2Pd(CH_3)I]$ (**1**) (1.4 mmol) in 20 ml CS_2 wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens bis auf etwa 5 ml i. Vak. entfernt und durch Zugabe von 30 ml Hexan ein orangefarbener Niederschlag ausgefällt. Er wird abfiltriert und zweimal mit Hexan gewaschen. Durch Einengen des Filtrats auf 10 ml und neuerlichem Ausfällen mit 20 ml Hexan kann die Produktausbeute noch erhöht werden. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan liefert orange Kristalle. Ausb. 506 mg (76%). – IR: $\nu_{CS} = 1030 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).



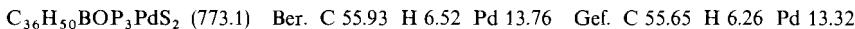
2) *Acetyl(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)dithioformiato-S,S']palladiumiodid* (**13**): Die Lösung von 240 mg *trans*- $[(PMMe_3)_2Pd(COCH_3)I]$ (**12**)¹¹ (0.56 mmol) in 10 ml CS_2 wird 14 h bei Raumtemp. und 10 h unter Rückfluß gerührt. Man läßt absitzen, gießt von dem feinteiligen, etwas schleimigen Bodenkörper ab und engt die Lösung auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens ein. Durch Zugabe von 20 ml Hexan erhält man einen orangefarbenen Feststoff, der aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 195 mg (69%). – MS: $m/e = 504$ (29%; M^+), 461 (72; $M^+ - COCH_3$), 385 (33; $Pd(S_2CPMe_3)I^+$ oder $Pd(PMMe_3)_2I^+$), 336 (14; $Pd(S_2CPMe_3)PMMe_3^+$), 309 (58; $Pd(PMMe_3)I^+$), 258 (100; $Pd(PMMe_3)_2^+$). – IR: $\nu_{CO} = 1680$, $\nu_{CS} = 965 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).



3) *Methylbis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)dithioformiato-S,S']palladium-tetraphenylborat* (**7**): Die Suspension von 280 mg $[(PMMe_3)_3PdCH_3]BPh_4$ (**5**) (0.4 mmol) in 10 ml CS_2 wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der rote Rückstand wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Hellrote Kristalle, Ausb. 310 mg (quantitativ). Äquivalentleitfähigkeit: $A = 70.0 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR: $\nu_{CS} = 1070 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).



4) *Acetylbis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)dithioformiato-S,S']palladium-tetraphenylborat* (**8**): Die Darstellung erfolgt wie vorstehend. Gelbe Kristalle, Ausb. quantitativ. Äquivalentleitfähigkeit: $A = 84.4 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR: $\nu_{\text{CO}} = 1675$, $\nu_{\text{CS}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).



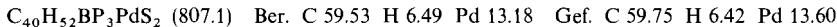
5) *(Kohlenstoffdisulfid-S)phenylbis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)dithioformiato-S,S']palladium-tetraphenylborat* (**10**) und *Phenylbis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)-dithioformiato-S,S']palladium-tetraphenylborat* (**11**): 380 mg [(PM₃)₃PdC₆H₅]BPh₄ (**9**) (0.52 mmol) werden wie für 7 beschrieben umgesetzt und liefern zunächst ein Produkt, das laut IR-Spektrum und Analyse aus ca. 75% **10** und ca. 25% **11** besteht. Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Ether verändert die Zusammensetzung nur wenig. – IR: $\nu_{\text{CS}} = 1510, 1060 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).

Ber. für **10**: C 55.75 H 5.93 Pd 12.05

Ber. für **11**: C 59.53 H 6.49 Pd 13.18

Gef.: C 56.71 H 5.89 Pd 12.61

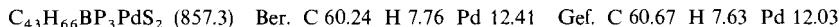
Umkristallisation aus Nitromethan/Ether liefert ausschließlich **11**. Hellrote Kristalle, Ausb. 368 mg (92%). – Äquivalentleitfähigkeit: $A = 57.5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR: $\nu_{\text{CS}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).



6) *Bis(trimethylphosphan)[(trimethylphosphonio)methandithiolato-S,S']palladium-tetraphenylborat* (**16**): Die Suspension von 250 mg [(PM₃)₃PdH]BPh₄ (**14**) (0.38 mmol) in 10 ml CS₂ wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 267 mg (96%). Äquivalentleitfähigkeit: $A = 66.8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR: $\nu_{\text{CS}} = 955 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).



7) *Bis(triethylphosphan)[(triethylphosphonio)methandithiolato-S,S']palladium-tetraphenylborat* (**17**): Die Darstellung erfolgt wie vorstehend. Beim Umkristallisieren empfiehlt es sich, den Ether sehr langsam und unter kräftigem Rühren zu der Aceton-Lösung zu geben, da sonst ein schmieriger Niederschlag entsteht. Gelbe Kristalle, Ausb. 120 mg (72%). Äquivalentleitfähigkeit: $A = 68.8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR: $\nu_{\text{CS}} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).



Literatur

- ¹⁾ H. Werner und W. Bertleff, J. Chem. Res. (M) **1978**, 2720; (S) **1978**, 201.
- ²⁾ F. Calderazzo, Angew. Chem. **89**, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 299 (1977).
- ³⁾ M. Herberhold und M. Süß-Fink, Angew. Chem. **89**, 192 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 194 (1977); Chem. Ber. **111**, 2273 (1978).
- ⁴⁾ I. S. Butler und A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. **66**, 161 (1974), und dort zit. Lit.
- ⁵⁾ E. Lindner, E. Grimmer und H. Weber, J. Organomet. Chem. **23**, 209 (1970); E. Lindner und E. Grimmer, ebenda **25**, 493 (1970).
- ⁶⁾ G. R. Clark, T. J. Collins, S. M. James, W. R. Roper und K. G. Town, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 475.
- ⁷⁾ P. W. Armit, W. J. Sime und T. A. Stephenson, J. Organomet. Chem. **161**, 391 (1978).
- ⁸⁾ M. P. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 2813.
- ⁹⁾ T. V. Ashworth, E. Singleton und M. Laing, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 875.
- ¹⁰⁾ R. A. Schunn, Inorg. Chem. **15**, 208 (1976).