

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BIFUNKTIONELLE THIOETHER ALS KOMPLEXLIGANDEN AN d⁸-METALLEN—EINE ÜBERSICHT

Max Schmidt^a; Gerhard G. Hoffmann^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am, Hubland, Würzburg

To cite this Article Schmidt, Max and Hoffmann, Gerhard G.(1978) 'BIFUNKTIONELLE THIOETHER ALS KOMPLEXLIGANDEN AN d⁸-METALLEN—EINE ÜBERSICHT', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 4: 2, 239 — 247

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808076572

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808076572>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BIFUNKTIONELLE THIOETHER ALS KOMPLEXLIGANDEN AN d⁸-METALLEN—EINE ÜBERSICHT

MAX SCHMIDT und GERHARD G. HOFFMANN

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

(Received September 28, 1977)

A review on coordination compounds of bifunctional thioethers with the d⁸-elements nickel, palladium and platinum (including some selenium and tellurium compounds) is given. It includes some 50 papers on history, structure and bonding, preparation and properties, reactions, X-ray studies, and spectroscopic data (IR, Raman, ¹H-NMR and ¹⁹⁵Pt-NMR).

Eine Übersicht über Koordinationsverbindungen bifunktionaler Thioether mit den d⁸-Elementen Nickel, Palladium und Platin (einschließlich einiger Selen- und Tellurverbindungen) wird gegeben. Sie umfaßt etwa 50 Publikationen über Geschichte, Struktur und Bindungsverhältnisse, Darstellung und Eigenschaften, Reaktionen, Röntgenuntersuchungen und spektroskopische Daten (IR, Raman, ¹H-NMR und ¹⁹⁵Pt-NMR).

EINLEITUNG

Erste Untersuchungen über Reaktionen von Thioethern mit Verbindungen der d⁸-Elemente Nickel, Palladium und Platin reichen bis in das Jahr 1883 zurück. Blomstrand,¹⁻³ Klason,^{4,7} Ardell⁵ und Phillips⁶ berichteten in mehreren Mitteilungen über Reaktionen verschiedener Schwermetallsalze mit organischen Monosulfiden des Typs R₂S. Sie fanden, daß die auf diesem Weg gebildeten Komplexe des Palladiums, Platins und auch Quecksilbers sehr stabil sind.

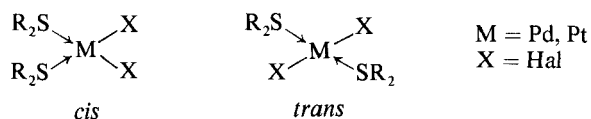
Tschugaeff^{8-10,13} untersuchte zum ersten Mal Reaktionen zwischen organischen Disulfiden des allgemeinen Typs RS(CH₂)_nSR (n = 0, 1, 2, 3, 5) und d⁸-Elementverbindungen. Er konnte dabei zeigen, daß die Bildungstendenz fünfgliedriger Ringe besonders groß ist; Nickelsalze bilden ausschließlich fünfgliedrige Ringe.

Goodall⁵² untersuchte das Komplexbildungsvermögen der ungesättigten Sulfide But-3-enylbutylsulfid, n-Butylpent-4-enylsulfid, 1.2-Bis-but-3-enylthioethan und 1.2-Dipent-4-enylthioethan. Er postuliert, daß die Monosulfide quadratisch-planare Komplexe bilden, die sowohl über das Schwefelatom als auch über die olefinische Doppelbindung an das Metallatom koordiniert sind, während die Disulfide nur über die beiden Schwefelatome mit dem Metallatom in Wechselwirkung treten. Es wird außerdem vermutet, daß die olefinischen Doppelbindungen in diesen Komplexen nicht koordinativ wirken.

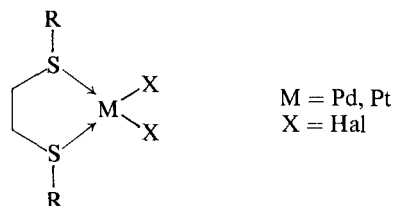
STRUKTUR UND BINDUNG

Die stereochemischen Argumente von Blomstrand,¹⁻³ Klason,^{4,7} Ardell,⁵ und Phillips⁶ sind heute nur noch von historischem Interesse. Die Autoren vermuteten, daß die Komplexe in zwei Formen existieren, die sie α- und β-Form nannten. Klason^{4,7} berichtete über eine weitere γ-Form. Diese ist bei den Palladium- und Platinverbindungen rot gefärbt.

Basierend auf der Koordinationstheorie von Werner¹¹ stellten Tschugaeff *et al.*^{10,13} fest, daß die Verbindungen in den stereoisomeren *cis*- (α-) und *trans*-Konfigurationen (β-Form) vorliegen:

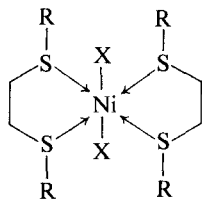


Die Palladium- und Platinkomplexe sind gelb gefärbt.

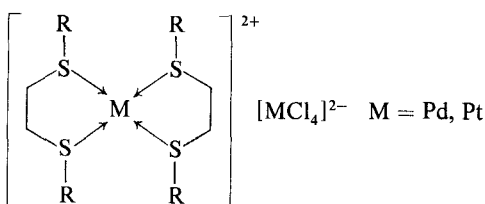


Für die Disulfidkomplexe wurde die *cis*-Konfiguration vorgeschlagen, während die Struktur der

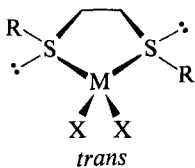
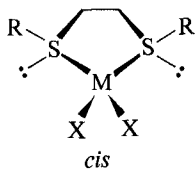
hellblauen Nickelverbindungen wie folgt angegeben wurde:



Die γ -Form der Palladium- und Platinverbindungen wurde nach dem Typus des Magnus' schen Salzes formuliert:



Im Jahr 1930 verglichen Bennett *et al.*¹⁸ einige Disulfid- und Diaminkomplexe des Palladiums und Platins miteinander. Die Autoren waren der Ansicht, daß das Schwefelatom, sobald es mit dem Metallatom in Wechselwirkung tritt, seine Valenzbindungen stereochemisch wie in Sulfoniumsalzen zur Verfügung stellt. Dieses sollte die Bildung eines Paares optisch inaktiver Diastereomere verursachen. Diese Isomeren müßten die Gruppen R relativ zum heterocyclischen Ring in der *cis*- und *trans*-Position haben:



Abel *et al.*²⁹ konnten später diese Aussage durch NMR-Untersuchungen unterstützen.

Pluščec und Westland²⁸ befaßten sich mit den molaren Konduktivitäten der Komplexe (Chelat)₂Pd(NO₃)₂ und (Chelat)₂Pt(NO₃)₂ (Chelat = PhSC₃H₆SPh und PhSeC₃H₆SePh) in nichtwäßrigen Lösungsmitteln in Bezug auf den π -Bindungsanteil zwischen Metall und Donoratom. Im Platinkomplex konnte eine Abnahme der Ionenassoziation beobachtet werden, wenn Schwefel durch Selen ersetzt wurde, während der Palladiumkomplex den entgegengesetzten Effekt zeigte. Es wurde deshalb vorgeschlagen, daß die Platin-Selen-Bindung schwächer als die Platin-Schwefel-Bindung ist, während bei

den Palladiumverbindungen das Umgekehrte der Fall sein sollte.

Infrarotuntersuchungen lassen zwei Streckschwingungen für die Donorligandmetallgruppe vermuten. Pluscec und Westland²⁸ deuteten an, daß bei den Platinkomplexen eine wesentlich größere Verschiebung zu niederen Frequenzen eintritt, wenn Schwefel durch Selen ersetzt wird, als bei den korrespondierenden Palladiumverbindungen. Dieses Ergebnis und Jensen's^{21, 22} Werte der Dipolmomente für Platinkomplexe des Typs *cis*-[L₂PtCl₂] (L = Et₂S, Et₂Se und Et₂Te) unterstützen ihre Ansicht der relativen π -Bindungstendenz.

Backhouse *et al.*²⁴ beschäftigten sich mit der Natur der Bindung in bivalenten Nickelkomplexen und fanden dabei, daß Schwefelchelatgruppen des Disulfidtyps nicht sehr effektiv in der Bildung von Komplexen mit starken "Innerorbitalbindungen" sind. Es werden zwei wichtige Faktoren diskutiert. (1) Die effektive Elektronegativität des Liganden-donoratoms ist im Vergleich zu RS⁻ nicht sehr groß; das ist jedoch ein Maß für die Bildungstendenz starker σ -Bindungen. (2) Es wird angenommen, daß Sulfide ungern d_{π} -Rückbindungen mit Übergangsmetallen eingehen; der Grund dafür könnte in der Größe zu suchen sein (die notwendigen freien d -Orbitale des bivalenten Schwefelatoms können nicht ausreichend mit den besetzten d_{π} -Orbitalen des Metallatoms überlappen).

Whitfield⁴⁰ beschäftigte sich mit 1,2-Bis-(isopropylseleno)ethandichloropalladium(II) und zeigte, daß darin die Pd-, Se- und Cl-Atome in einer Ebene liegen.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

1 Nickelverbindungen

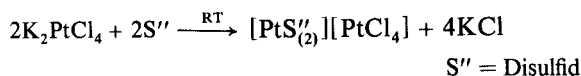
Im allgemeinen werden Nickelsalze in wäßrigen oder alkoholischen Lösungen mit den chelatisierenden Agenzien^{9, 18, 23} umgesetzt und, sofern nicht sofort Kristalle anfallen, die Lösungen eingeeengt.²³ Flint und Goodgame³⁶ berichteten über eine weitere Methode, bei der feingepulvertes hydratisiertes Nickelperchlorat zusammen mit Disulfid mehrere Wochen aufbewahrt wird. Der dabei anfallende blaue Feststoff wird mit weiterem Disulfid unterschichtet; dies wird solange wiederholt, bis im Infrarotspektrum keine CH-Bande mehr zu finden ist.

2 Palladium- und Platinverbindungen

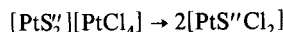
Die am häufigsten angewandte Methode ist das Versetzen von Kaliumtetrachloropalladat(II) oder

Kaliumtetrachloroplatinat(II) in Äthanol/Wasser mit den chelatisierenden Agenzien und Abfiltrieren des dabei gebildeten Niederschlages.^{12,14,18,19,28,39,50}

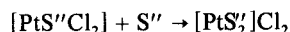
Tschugaeff und Kobljanski¹³ berichteten, daß Kaliumtetrachloroplatinat(II) mit Disulfiden in Wasser/Ethanol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur dimere Produkte (γ -Form) bildet, die rot bis rotbraun gefärbt sind.



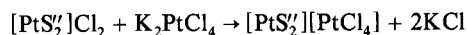
Erhitzt man diese dimere Form, dann wandelt sie sich in ein gelbgefärbtes Produkt um, das monomer konstituiert ist.



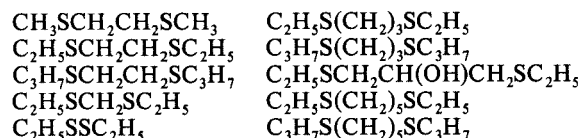
Die Dimeren sind nur sehr schwer löslich, während die Monomeren in heißem Wasser mit schwachgelber Farbe löslich sind. Diese Lösung wird farblos, wenn Disulfid zugegeben wird.



Gibt man Kaliumtetrachloroplatinat(II) zu der resultierenden Lösung, bildet sich sofort ein rotgefärbter Niederschlag.



Das Gleichgewicht dieser und ähnlicher Systeme wurde in Methanol als Lösungsmittel durch Konduktivitätsmessungen verfolgt. Die folgenden Disulfide wurden dabei untersucht:



Es konnte gezeigt werden, daß die 1.2-Dithioether mit Platin die stabilsten Komplexe bilden. Die mit den 1.3- und 1.5-Dithioethern dargestellten Komplexe sind weniger stabil, und die 1.1-Dithioether zeigen die geringste Komplexbildungstendenz.

Fritzmann¹⁶ hat eine komplette Zusammenstellung der veröffentlichten und unveröffentlichten Arbeiten von Tschugaeff *et al.* vorgelegt.

Drew *et al.*^{17,19,20} diskutierten die Struktur verschiedener Mono- und Disulfidkomplexe des Palladiums und Platins mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen und Konduktivitätsmessungen. Es konnte gezeigt werden, daß die gelben Palladium- und Platinkomplexe monomer sind. In einer weiteren Veröffentlichung²⁰ wurde versucht, die Ähnlichkeit zwischen Disulfid- und Diaminkomplexen des

Palladiums und Platins zu erklären, indem die Einwirkungen von 1.2-Bis-ethylthioethan und Ethylen-diamin auf diese Komplexe untersucht wurden. Weiterhin wurde untersucht, ob eine Schmelzpunkts-erniedrigung eintritt, wenn man die anscheinend analogen Disulfidkomplexe des Palladiums und Platins miteinander mischt. Eine Mischung von $Pd(es)Cl_2$ mit $Pt(es)Cl_2$ ($es = 1.2\text{-Bis-ethylthioethan}$) ergab fast keine Schmelzpunktserniedrigung; deshalb wurde angenommen, daß die beiden Substanzen strukturell und stereochemisch gleichartig sind.

Pluščec und Westland^{27,28} untersuchten mit Hilfe von Konduktivitätsmessungen die Assoziation von Perchlorat- und Nitrationen mit den Komplexionen der Palladium- und Platindisulfidchelatate. Die Aussage von Tschugaeff und Kobljanski,¹³ daß mit abnehmender Ringgröße eine Zunahme der Ringstabilität bewirkt wird, konnte unterstützt werden,²⁷ außerdem wurde beobachtet, daß die Platinschwefelkomplexe stabiler als die Palladiananalogen sind, während bei den Selenverbindungen das Umgekehrte der Fall ist.

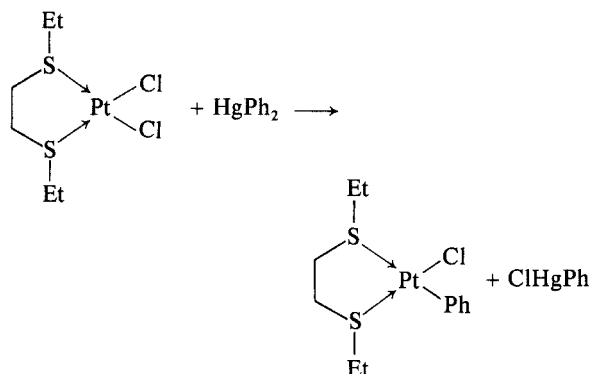
REAKTIONEN

Calvin und Coates⁵³ erhielten bei der Reaktion von 1.2-Bis-methylthio-ethan-dichloropalladat(II) mit Methyllithium 1.2-Dimethylthioethan-dimethylpalladat(II). Die Reaktion mit 1.2-Bis-ethylthioethan-dichloropalladat(II) wurde ebenfalls untersucht.

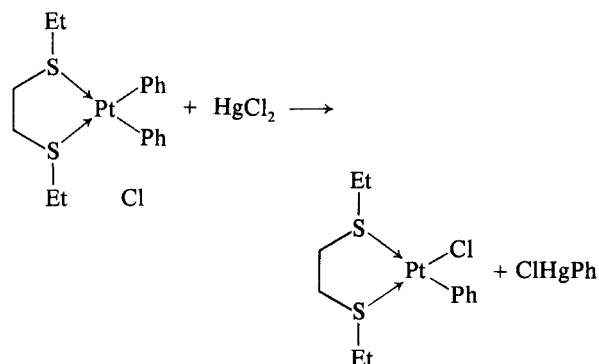
Martelli *et al.*³⁵ diskutierten die Kinetik bei der Substitution der Chelatgruppe an 1.2-Bis-phenylthio-ethan-dichloroplatinat(II) und der analogen Palladiumverbindung durch Amine und fanden heraus, daß eine Abnahme der Reaktivität eintritt, wenn man vom Palladium- zum Platinkomplex übergeht.

In einer weiteren Veröffentlichung untersuchten Marangoni *et al.*³⁸ die Substitution des Chelatliganden 1.3-Bis-phenylthio-propan durch Amine bei den Palladium- und Platinkomplexen, verglichen mit den korrespondierenden Reaktionen bei den Substraten, die 1.2-Bis-phenylthio-ethan als Chelatliganden enthalten. Es konnte bewiesen werden, daß im Falle der Platinkomplexe eine leichte Zunahme der Reaktivität eintritt, wenn man vom fünfgliedrigen zum sechsgliedrigen Ring fortschreitet, während bei den Palladiumkomplexen eine beträchtliche Abnahme der Substitutionsfähigkeit des eintretenden Amins festgestellt werden konnte, wenn man vom fünfgliedrigen zum sechsgliedrigen Ring übergeht.

Cross und Wardle⁴¹ berichteten, daß Diphenylquecksilber mit einem Äquivalent 1.2-Bis-ethylthio-ethan-dichloroplatinat(II) unter Bildung von Phenylquecksilberchlorid und dem monosubstituierten Platinkomplex reagiert nach



Bei der Reaktion von 1.2-Bis-ethylthio-ethan-diphenylplatinat(II) mit Quecksilberchlorid konnten die Autoren die gleichen Produkte erhalten:



In einer späteren Veröffentlichung untersuchten Cross *et al.*⁴⁵ die Reaktion von 1.2-Bis-ethylthio-ethan-dichloroplatinat(II) mit verschiedenen anionischen Liganden wie Br^- , I^- , CN^- und PhS^- und beobachteten, daß CN^- und PhS^- den neutralen Liganden substituierten. Im Falle von PhS^- wird das polymere $[(\text{PhS})_2\text{Pt}]_x$ gebildet. Mit dem Monophenyl-derivat $[(\text{RSC}_2\text{H}_4\text{SR})\text{PtPhCl}]$ ($\text{R} = \text{Et}$, Pr^i und But) konnte das Chloridion durch eine Vielzahl von Liganden ersetzt werden.

Backhouse *et al.*²⁴ berichteten, daß NiL_2J_2 den paramagnetischen Komplex $\text{NiL}_2\text{J}_2\text{J}_2$ bildet, wenn es mit molekularem Jod versetzt wird. Flint und Goodgame³⁶ konnten mehrere Addukte beschreiben, die durch verschiedene Nickelchelatkomplexe des 2.5-Dithiohexans mit molekularem Jod gebildet wurden.

Kukushkin *et al.*⁴⁹ untersuchten die thermische Isomerisierung der γ -Form im festen Zustand. Die folgenden Disulfide wurden als Liganden eingesetzt: $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Et}$, Pr und CH_2COOMe und $\text{R} = \text{Pr}^i$, $\text{R}' = \text{Pr}$ und $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

RÖNTGENSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN

Watt und Cuddeback⁴² berichteten über die Röntgenstrahlbeugung an 1.2-Bis-phenylthio-ethan-dichloroplatinat(II).

Cross *et al.*⁵⁰ bestimmten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse die Struktur eines Isomeren von 1.2-Bis-(trifluoromethylthio)propan-dichloroplatinat(II), und berichteten, daß die Bindungswinkel des Schwefels ($97-106^\circ$) anzeigen, daß diese Atome in quasitetraedrischer Hybridisierung vorliegen. Weiterhin wurde gezeigt, daß die Koordination am Platinatom exakt quadratisch-planar ist.

1970 zeigte Whitfield⁴⁰ durch Röntgenstrukturuntersuchungen, daß im 1.2-Bis-(isopropylseleno)-ethan-dichloropalladat(II) die Koordination am Palladium ebenfalls quadratisch-planar ist.

VERBINDUNGEN MIT SELENIDEN UND TELLURIDEN ALS CHELATLIGANDEN

Tschugaeff⁹ und Fritzmann^{12,15} untersuchten die Reaktionen von 1.2-Bis-ethylseleno-ethan und 1.3-Bis-ethylseleno-propan mit Palladium- und Platinsalzen und konnten die resultierenden Chelatkomplexe isolieren. 1966 berichteten Aynsley *et al.*³⁰ über weitere Chelatkomplexe des Palladiums und Platins mit 1.2-Bis-methylseleno-ethan und 1.3-Bis-methylseleno-propan als zweizählige Liganden.

Pluscec und Westland²⁸ untersuchten die molare Konduktivität verschiedener Komplexe des Palladiums und Platins mit 1.3-Bis-phenylseleno-propan.

Greenwood und Hunter^{32,51} stellten die Komplexe der Nickel-, Palladium- und Platinchloride und -bromide mit 1.2-Bis-isopropylseleno-ethan dar und fanden heraus, daß die Palladium- und Platinkomplexe aus Aceton monomer, aus Chloroform dagegen dimer kristallisieren.

Die Diselenidkomplexe werden auf die gleiche Art wie die Disulfidkomplexe dargestellt.

Bis heute konnten keine zweizähligen Telluride dargestellt werden, dagegen wurde in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen das Komplexierungsverhalten einzähliger Telluride untersucht.

TABELLE I
IR-Daten

$[(\text{PhSC}_2\text{H}_4\text{SPh})\text{PdX}_2]^{28}$ X = Cl		$[(\text{PhSC}_3\text{H}_6\text{SPh})\text{PdX}_2]^{28}$ X = Cl X = Br		$[(\text{PhSeC}_3\text{H}_6\text{SePh})\text{PdX}_2]^{28}$ X = Cl X = Br		
277vs		262s		274, 5s	255s	Pd—X stretching
312vs		278s		286s		Pd—X stretching
331vs		308vs	316s	296m	297s	Pd—L stretching
		323vs		314vs	314, 5w	Pd—L stretching
		$[(\text{PhSC}_3\text{H}_6\text{SPh})\text{PtX}_2]^{28}$ X = Cl X = Br		$[(\text{PhSeC}_3\text{H}_6\text{SePh})\text{PtX}_2]^{28}$ X = Cl X = Br		
		312, 5vs	266, 5m	314vs	269w	Pt—X stretching
		317vs		320vs		Pt—X stretching
		329vs	324w	285s	283w	Pt—L stretching
		350s	349sh	294vs	296s	Pt—L stretching
$\text{cis}-[(\text{Me}_2\text{S})_2\text{PtX}_2]^{(31)37}$ X = Cl X = Br		$\text{cis}-[(\text{Me}_2\text{Se})_2\text{PtCl}_2]^{31}$		$\text{cis}-[(\text{Me}_2\text{Te})_2\text{PtCl}_2]^{31}$		
(330)315	(227)		297		283	M—X stretching
(342)329	(240)		309		303	M—X stretching
(310)342	(305)		152?		156	M—L stretching
(320)347	(317)		193		187	M—L stretching
$[(\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3)_2\text{NiX}_2]^{36}$ X = Cl X = Br X = J			$[(\text{CH}_3)_2\text{CHSC}_2\text{H}_4\text{SCH}(\text{CH}_3)_2\text{NiX}_2]^{36}$ X = Cl X = Br X = J			
264s	~200	—	273s	216s	—	M—X stretching nicht zugeordnete Banden
205w	236w	240s	362w	240m	250	
229s	256s	255s		258m	361	
246s	442w	300w, br		361w		
446w		343vw 450w				

SPEKTROSKOPIE

1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotdaten einiger Komplexe sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Viele Untersuchungen wurden angestellt, um die Frequenzen der Metall-Halogen-Schwingungen zu bestimmen.^{26 loc cit., 31} Die Intensität dieser Banden läßt sie leicht bestimmen. Wir beschränken uns deshalb in dieser Zusammenfassung auf die Metall-Schwefel-Schwingungen.

Coates und Parkin²⁶ sowie Pluscec und Westland²⁸ erwarten, daß cis-konfigurierte Komplexe zwei infrarotaktive Metall-Ligand-Streckschwingungsfrequenzen zeigen müssen.

Coates und Parkin²⁶ fanden heraus, daß diese

Banden im allgemeinen weniger intensiv sind als die Metall-Halogen-Banden, und deshalb vermuteten sie, daß die schwache Komponente eines Bandenpaares Schwierigkeiten bei der Bestimmung machen könnte. Es wurde angenommen, daß, obwohl die Metall-Donor-Bindungen beträchtlich polarer sind als die Metall-Halogen-Bindungen, die Infrarotintensität auf der Änderung des Verhältnisses Bindungsmoment zu Bindungslänge beruht, d.h. während die Verlängerung einer Metall-Halogen-Bindung im Grenzfall ein sehr hochpolares Ionenpaar liefert ($\text{M}-\text{X} \rightarrow \text{M}^+ + \text{X}^-$), ergibt die Verlängerung einer Metall-Donor-Bindung wahrscheinlich nur zwei neutrale Teilchen ($\text{M} \rightarrow \text{L} \rightarrow \text{M} + :\text{L}$).

Pluscec und Westland²⁸ ordneten für die Palladiumkomplexe mit 1.2-Bis-diphenylthio-ethan

und 1.3-Bis-phenylthio-propan die beiden Banden zwischen 335 cm^{-1} und 305 cm^{-1} den Metall-Schwefel-Streckschwingungsfrequenzen zu, für den Platinkomplex mit 1.3-Bis-phenylthio-propan die beiden Banden zwischen 350 cm^{-1} und 325 cm^{-1} . Für die analogen Komplexe mit 1.3-Bis-phenylseleno-propan wurden im Falle des Palladiums die beiden Banden zwischen 315 cm^{-1} und 295 cm^{-1} und im Falle des Platins die zwischen 300 cm^{-1} und 280 cm^{-1} liegenden Banden als die Metall-Selen-Streckschwingungsfrequenzen angegeben.

Adams und Chandler³⁷ diskutierten die Infrarotspektren von $\text{cis}[(\text{Me}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ und ordneten die Banden bei 347 cm^{-1} und 342 cm^{-1} den Platin-Schwefel-Streckschwingungen zu und die Banden bei 329 cm^{-1} und 315 cm^{-1} den Platin-Chlor-Streckschwingungen, während Allkins und Hendra³¹ die Banden bei 342 cm^{-1} und 330 cm^{-1} als die Platin-Chlor-Streckschwingungen und jene bei 320 cm^{-1} und 310 cm^{-1} als die Platin-Schwefel-Streckschwingungen ansehen. Außerdem wurden die Dimethylselenid- und Dimethyltelluridkomplexe des Platins³¹ untersucht, wie in Tabelle I angegeben.

Sweeny *et al.*²³ diskutierten die Infrarotspektren der Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe mit 1.2-Bis-methylthio-ethan (DME) in der Region über 700 cm^{-1} , wie in Tabelle 2 aufgeführt.

Munroe *et al.*³⁹ veröffentlichten die Infrarotdaten einer Reihe von Palladium- und Platindisulfidkomplexen im Bereich unter 600 cm^{-1} (Tabelle III), machten aber keine detaillierten Angaben über die einzelnen Banden.

TABELLE II
IR-Daten

(DME)PtCl ₂	(DME)PdCl ₂	(DME) ₂ Ni(SCN) ₂	
2950w	2930w	2900w	805s
		2085vs	658w
1445m	1440s	1425s	
1420s	1415s		
1305m	1320s	1324w	
	1258s	1265w	
		1182w	
1130w	1145s	1125w	
1028m	1036s	1025vw	
972s	977vs	970s	
964s	962sh	955sh	
915m	913w	892w	
852s	849sh	849m	
	838m		

Flint und Goodgame³⁶ berichteten über die Infrarotspektren einiger Nickelkomplexe mit 1.2-Bis-

TABELLE III
IR-Daten

PdCl ₂ (PhSCH ₂) ₂	509s, 487s, 329s, 314vs, 272m
PdCl ₂ (PhSCH ₂) ₂ CH ₂	509m, 497m, 325s, 312s
PdCl ₂ (PhSCH ₂ CH ₂) ₂	509vs, 422m, 367s, 345vs
PdCl ₂ (<i>p</i> -TolSCH ₂) ₂	511s, 503s, 474m, 348m, 329m, 300m
PdCl ₂ (<i>p</i> -TolSCH ₂) ₂ CH ₂	510s, 503s, 359s, 321m
PdCl ₂ (<i>p</i> -TolSCH ₂ CH ₂) ₂	512vs, 402m, 383m, 364s, 332m
PtCl ₂ (PhSCH ₂) ₂	501m, 493m, 479s, 405m, 321s, 307s
PtCl ₂ (PhSCH ₂) ₂ CH ₂	507m, 496m, 425m, 333s, 316s
PtCl ₂ (PhSCH ₂ CH ₂) ₂	503s, 422m, 343s
PtCl ₂ (<i>p</i> -TolSCH ₂) ₂	521m, 505s, 475m, 338s, 323s
PtCl ₂ (<i>p</i> -TolSCH ₂) ₂ CH ₂	512vs, 501vs, 423m, 323vs
PtCl ₂ (<i>p</i> -TolSCH ₂ CH ₂) ₂	514vs, 405m, 384m, 349s, 324m

methylthio-ethan und 1.2-Bis-isopropylthio-ethan im Bereich unter 500 cm^{-1} . Sie bestimmten die Nickel-Halogen-Streckschwingungsfrequenzen, machten aber keine Aussagen über die Lage der Nickel-Schwefel-Streckschwingung (Tabelle I).

Rice und Walton⁴³ untersuchten die Infrarotspektren einiger Platinkomplexe mit 1.4-Dithian als Chelatliganden. Im Chloridkomplex konnten die Autoren die Platin-Schwefel-Schwingung nicht identifizieren, im Bromidkomplex ist eine Bande bei 321 cm^{-1} angegeben. In der gleichen Veröffentlichung wurden die Infrarotspektren von Platin- und Quecksilberkomplexen mit 1.2-Bis-methylthio-ethan im Bereich unter 750 cm^{-1} miteinander verglichen. Weiterhin wurde vorgeschlagen, daß 1.2-Bis-methylthio-ethan-dichloroplatinat(II) in einer *cis*-planaren Konfiguration vorliegt (Tabelle IV).

Greenwood und Hunter^{32,51} untersuchten die Metall-Halogen-Streckschwingungsfrequenzen der Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe mit 1,2-Bis-isopropylseleno-ethan.

Goodall⁵² bestimmte die Metall-Halogen-Streckschwingungen einiger Palladium- und Platinkomplexe mit ungesättigten Sulfiden und Disulfiden.

2 Ramanspektroskopie

Brandmüller und Moses²⁵ geben eine große Anzahl von Ramanbanden in schwefelhaltigen Verbindungen an. Für die Kohlenstoff-Schwefel-Streckschwingungsfrequenzen werden Banden in den Bereichen zwischen 705 cm^{-1} und 685 cm^{-1} und zwischen 660 cm^{-1} und 630 cm^{-1} diskutiert.

Allkins und Hendra³¹ verglichen die Ramanspektren der *trans*-[ML₂X₂]-Verbindungen des Palladiums und Platins miteinander. Die Metall-Schwefel-Streckschwingungen wurden bei der Platinverbindung zwischen 350 cm^{-1} und 340 cm^{-1}

TABELLE IV
IR-Daten

(DTPtX ₂)DT = 1,4-Dithian		[(CH ₃ SC ₂ H ₄ SCCH ₃)PtCl ₂]		
X = Cl	X = Br			
656w	654w	} $\nu_{(C-S)}$	639w	Ligand
626mw	626w		324m, sh	$\nu_{(M-X)}$
537mw	536w		309s	$\nu_{(M-X)}$
	430w?		254vw	Ligand
375mw	380w		225vw	nicht zugeordnet
331s		$\nu_{(Pt-Cl)}$		
	321w	$\nu_{(Pt-S)}$		
256mw	258m	} Ringschwingungen		
237m	228mw			
	(220m)	$\nu_{(Pt-Br)}$		
	211vs			

TABELLE V
Raman-Daten

(DT)PtX ₂ DT = 1,4-Dithian		[(CH ₃ SC ₂ H ₄ SCCH ₃)PtCl ₂]		
X = Cl	X = Br			
	656m	} $\nu_{(C-S)}$	707m	} Ligand
	628s		660m	
			641m	
413w	424w	} Ring-schwingung	336s	$\nu_{(Pt-S)}?$
	408m		328s	$\nu_{(Pt-Cl)}$
334mw		$\nu_{(Pt-Cl)}$	312m	} nicht zugeordnet
323w			235m	
	324m	$\nu_{(Pt-S)}$	203m, sh	
243mw	254m	} Ringschwingung	187m	
	235w?		162ms	
	212vs	$\nu_{(Pt-Br)}$		
218w		} nicht zugeordnet		
193w	188w			
163w				
112w	110w			

angegeben, während für die Palladiumverbindung der Bereich zwischen 320 cm⁻¹ und 310 cm⁻¹ genannt wurde.

Die einzigen Untersuchungen der Ramanspektren von Platinchelaten mit zweizähligen Sulfiden wurden von Rice und Walton⁴³ unternommen. Es wurde über den 1,4-Dithiankomplex des Platinchlorids und -bromids und den 1,2-Bis-methylthio-ethan-Komplex des Platinchlorids berichtet. Für 1,4-Dithiandichloroplatinat(II) konnte keine Metall-Schwefel-Streckschwingung identifiziert werden, während für den Platinbromidkomplex die Metall-Schwefel-Streckschwingung bei 324 cm⁻¹ angegeben wird. In Tabelle V sind die Ramanbanden der genannten Verbindungen im Bereich unter 750 cm⁻¹ aufgeführt.

3 Kernresonanzspektroskopie

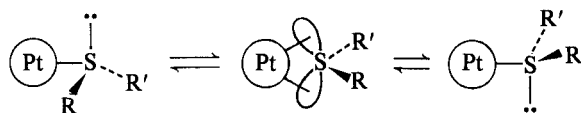
Die ersten Untersuchungen auf dem Gebiet der Kernresonanzspektroskopie wurden 1966 von Abel *et al.*²⁹ ausgeführt. Die Autoren untersuchten die langsame Inversion am Schwefelatom in 1,2-Bis-methylthio-ethan-dichloropalladat(II) und 1,2-Bis-methylthio-ethan-dichloroplatinat(II). Bei der Platinverbindung konnten zwei "Triplets" (Dublett und Singulett) für die Methylprotonenresonanz gefunden werden, beide mit einer Kopplungskonstante $J_{Pt-H} = 48$ ppm. Erwärmt man die Probe, dann konvergieren die beiden Triplets, und bei 95° koaleszieren sie zu einem "Triplet". Bei der Palladiumverbindung konnte die Methylprotonenresonanz bei 40°C als breites Singulett

identifiziert werden, das beim Abkühlen der Probe in zwei Singulett aufspaltet. Diese Ergebnisse legten die Vermutung nahe, daß die Komplexe im Gleichgewichtszustand in zwei isomeren Formen vorliegen.

Die Tatsache, daß das "Triplet" für die Methylprotonenresonanz bei der Platinverbindung auch beim Erhitzen erhalten bleibt und daß sich die Kopplungskonstante nicht verändert, ließen die Autoren vermuten, daß die Verbindung beim Erhitzen nicht dissoziiert.²⁹

In zwei Veröffentlichungen diskutierten Haake und Turley^{33,34} die Protonenresonanzspektren einiger Platinsulfidkomplexe bei verschiedenen Temperaturen und fanden heraus, daß im Grundzustand die Schwefelatome pyramidal konfiguriert sind, so daß nur ein Elektronenpaar des Schwefels an der σ -Bindung mit dem Platinatom teilnimmt.

Die Inversionsrate am pyramidalen Schwefel wurde für *cis*- und *trans*-[(R₂S)₂PtCl₂]-Komplexe angegeben und es wurde bewiesen, daß *trans*-Komplexe wesentlich schneller invertieren als *cis*-Komplexe. Für die Schwefelinversion wird ein Dissoziations-Rekombinations-Weg ausgeschlossen, da die Platin-Proton-Kopplung auch oberhalb der Koaleszenztemperatur gefunden werden konnte. Deshalb wird eine Inversion über eine trigonalplanare Zwischenstufe diskutiert.



Cross *et al.*^{44,45} untersuchten die Inversion am Schwefel in verschiedenen Komplexen des Palladiums und Platins, bestimmten die Koaleszenztemperaturen und zeigten, daß die Inversionsrate am Schwefel durch den *trans*-Liganden beeinflusst wird und zunimmt, wenn die Metall-Schwefel-Bindungsstärke abnimmt. Es wird angenommen, daß starke σ -Elektronendonoren einen schwächenden Effekt auf die Platin-Schwefel-Bindung ausüben. Die Reihe der anionischen Liganden, die durch diese Methode untersucht werden konnte, ist durch die schwache Basizität des chelatisierenden Sulfids eingeschränkt. Die *trans*-Effektreihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- \ll \text{Ph}^-$ konnte für diese Verbindungen bestätigt werden.

McFarlane⁴⁷ untersuchte einige der bisher beschriebenen Sulfid- und Disulfidkomplexe des Platins in Bezug auf die chemische Verschiebung des ¹⁹⁵Pt und die Platin-Proton-Kopplungskonstanten.

Cross *et al.*⁴⁸ bestimmten die Koaleszenztemperaturen einiger Sulfid- und Disulfidkomplexe

des Palladiums und Platins und verglichen sie mit jenen der Selenid-, Diselenid- und Telluridkomplexe dieser Metalle und erklärten, daß die Inversion am Schwefel leichter als jene am Selen und Tellur zu erreichen sei. Weiterhin konnte bewiesen werden, daß die Inversionsbarriere bei den Platin-komplexen höher ist als bei den Palladiumverbindungen, und daß zweizählige Diselenidkomplexe bei etwas höherer Temperatur koaleszieren als einzählige Selenidverbindungen.

Greenwood und Hunter³² untersuchten die kernmagnetischen Resonanzspektren der Komplexe von 1.2-Bis-isopropylseleno-ethan mit Palladium- und Platinhalogeniden. Hunter und Massey⁴⁶ diskutierten das kernmagnetische Resonanzspektrum von 1.2-Bis-isopropylthio-ethan-dichloropalladat(II) in Bezug auf Untersuchungen der Konformation. Es wurde eine metastabile "envelope conformation" unterhalb der Koaleszenztemperatur als wahrscheinlich betrachtet.

Cross *et al.*⁵⁰ untersuchten das ¹⁹F-NMR-Spektrum von 1.2-Bis(trifluoromethylthio)-1-methylethan-dichloroplatinat(II) und schlugen vor, daß vier Isomere dieser Verbindung über einen großen Temperaturbereich existieren müssen.

SCHLUSSBEMERKUNGEN UND AUSBLICK

Im riesigen Gebiet der Koordinationschemie fällt eine relativ stiefmütterliche Behandlung des Verhaltens polyfunktioneller Thioäther gegenüber Verbindungen der d⁸-Metalle Nickel, Palladium und Platin auf. Es wird noch vieler weiterer Experimentaluntersuchungen und theoretischer Studien bedürfen, bevor allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten erarbeitet sind, die es ermöglichen, dieses interessante "Grenzgebiet" zwischen der Chemie von Schwefelverbindungen einerseits und der d⁸-Metalle andererseits widerspruchsfrei und erschöpfend zu beschreiben.

LITERATUR

1. C. W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem.* **27**, 161 (1883).
2. C. W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem.* **38**, 345 (1888).
3. C. W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem.* **38**, 497 (1888).
4. P. Klason, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 1493 (1895).
5. E. Ardell, *Z. anorg. Chem.* **14**, 143 (1896).
6. F. C. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **23**, 250 (1901).
7. P. Klason, *J. Prakt. Chem.* **67**, 1 (1903).
8. L. Tschugaeff, *J. Prakt. Chem.* **75**, 153 (1907).
9. L. Tschugaeff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 2222 (1908).
10. L. Tschugaeff und W. Subbotin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 1200 (1910).
11. A. Werner, *Lehrbuch der Stereochemie* (Verlag Gustav Fischer, Jena 1904).

12. E. C. Fritzmann, *Z. Anorg. Chem.* **73**, 239 (1912).
13. L. Tschugaeff und A. Kobljanski, *Z. Anorg. Chem.* **83**, 8 (1913).
14. G. T. Morgan und W. Ledbury, *J. Chem. Soc.* **1922**, 2882.
15. E. C. Fritzmann, *Z. Anorg. Chem.* **133**, 119 (1924).
16. E. C. Fritzmann, *Ann. Inst. Platine* **1926**, Nr. 4, 55.
17. H. D. K. Drew, W. Wardlaw und Angell, *J. Chem. Soc.* **1930**, 349.
18. G. M. Bennett, A. N. Mosses und F. S. Statham, *J. Chem. Soc.* **1930**, 1668.
19. H. D. K. Drew, G. H. Preston, W. Wardlaw und G. H. Wyatt, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1294.
20. H. D. K. Drew und G. H. Wyatt, *J. Chem. Soc.* **1934**, 56.
21. K. A. Jensen, *Z. Anorg. Chem.* **225**, 97 (1935).
22. K. A. Jensen, *Z. Anorg. Chem.* **231**, 365 (1937).
23. D. M. Sweeny, S. Mizushima und J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6521 (1955).
24. R. Backhouse, M. E. Foss und R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1714.
25. J. Brandmüller und H. Moses, *Einführung in die Raman-Spektroskopie* (Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1962).
26. G. E. Coates und C. Parkin, *J. Chem. Soc.* **1963**, 421.
27. J. Plušćec und A. D. Westland, *Chem. Commun.* **1965**, 69.
28. J. Plušćec und A. D. Westland, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5371.
29. E. W. Abel, R. P. Bush, F. Hopton und C. R. Jenkins, *Chem. Commun.* **3**, 58 (1966).
30. E. E. Aynsley, N. N. Greenwood und J. B. Leach, *Chem. Ind.* **1966**, 379.
31. J. R. Allkins und P. J. Hendra, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1325.
32. N. N. Greenwood und G. Hunter, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1520.
33. P. Haake und P. C. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4611 (1967).
34. P. Haake und P. C. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4617 (1967).
35. M. Martelli, G. Marangoni und L. Cattalini, *Gazz. Chim. Ital.* **98**, 1031 (1968).
36. C. D. Flint und M. Goodgame, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2178.
37. D. M. Adams und P. J. Chandler, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 588.
38. G. Marangoni, S. Degetto und E. Celon, *Gazz. Chim. Ital.* **99**, 816 (1969).
39. V. G. Munroe, M. E. Peach und D. A. Stiles, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **5**, 977 (1969).
40. H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 113.
41. R. J. Cross und R. Wardle, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 840.
42. G. W. Watt und J. E. Cuddeback, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 259 (1971).
43. D. A. Rice und R. A. Walton, *Spectrochim. Acta* **27A**, 279 (1971).
44. R. J. Cross, G. J. Smith und R. Wardle, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **7**, 191 (1971).
45. R. J. Cross, I. G. Dalglish, G. J. Smith und R. Wardle, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 992.
46. G. Hunter und R. C. Massey, *Chem. Commun.* **1973**, 797.
47. W. MaFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 324.
48. R. J. Cross, T. H. Green und R. Keat, *Chem. Commun.* **1974**, 207.
49. Y. N. Kukushkin, G. S. Krylova und S. I. Bakhireva, *Zh. Neorg. Khim.* **19**, 1694 (1974) [CA 81: 72021c].
50. R. J. Cross, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, D. S. Rycroft, D. W. A. Sharp, T. Solomun und H. T. Miguel, *Chem. Commun.* **1976**, 291.
51. N. N. Greenwood und G. Hunter, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 929.
52. D. C. Goodall, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 887.
53. G. Calvin und G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2008.