Journal of Organometallic Chemistry, 191 (1980) 329—338
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PALLADIUM- UND PLATIN-KOMPLEXE MIT SULFINEN ALS LIGANDEN *

FRANZ GÖTZFRIED und WOLFGANG BECK *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. Oktober 1979)

Summary

Sulfine complexes of palladium and platinum $(Ph_3P)_2M(R^1R^2CSO)$ (M = Pd, Pt; R^1R^2C = fluorenylidene; R^1 = 2-methoxy-1-naphthyl, R^2 = H) have been obtained by reaction of $(Ph_3P)_2ML_2$ (L_2 = $(PPh_3)_2$, C_2H_4) with sulfines. The platinum fluorenylidenesulfine complex could be prepared also from $(Ph_3P)_2PtSO_2$ and 9-trimethylsilylfluorenyllithium. Infrared, ^1H, ^{13}C, ^{31}P and ^{195}Pt NMR spectra show that the sulfines are bonded through the carbon and sulfur atoms.

Zusammenfassung

Sulfin-Komplexe von Palladium und Platin $(Ph_3P)_2M(R^1R^2CSO)$ (M = Pd, Pt; R^1R^2 = fluorenyliden; R^1 = 2-methoxy-1-naphthyl, R^2 = H) werden durch Umsetzung der Sulfine mit $(Ph_3P)_2ML_2$, (M = Pd, Pt; L_2 = $(PPh_3)_2$, C_2H_4) erhalten. Der Platin-fluorenylidensulfin-Komplex konnte auch aus $(Ph_3P)_2PtSO_2$ und Lithium-9-trimethylsilylfluorenyl erhalten werden. Die IR-, ^1H-, ^{13}C-, ^{31}P- und ^{195}Pt-NMR-Spektren zeigen, dass die Koordination der Sulfine über die Kohlenstoff- und Schwefelatome erfolgt.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Pseudohalogenometallverbindungen interessierte uns auch das komplexchemische Verhalten von organischen Heterokumulenen, wie Aziden und Isocyanaten [1], Ketenen [2], Nitriloxiden [3] und -sulfiden [4]. Die Komplexchemie von verschiedenen Heterocumulenen, wie z.B. von Schwefeldiimiden und Sulfinylaminen wurde in letzter Zeit vor allem von Vrieze und Mitarbeitern untersucht [5].

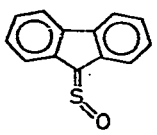
Zu den Heterocumulenen sind auch die zum SO_2 analogen gewinkelt gebauten Sulfine, $R_2C{=}S{=}O$, zu rechnen [6]. Das einfachste Sulfin, $H_2C{=}S{=}O$, konnte kürzlich als kurzlebige Spezies durch spektroskopische Methoden charakterisiert werden [7]. Das "in situ" erzeugte $H_2C{=}S{=}O$ lässt sich in die Metall—Wasserstoffbindung unter Bildung von Sulfenato-Komplexen einschie-

---

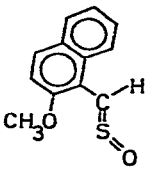
* Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens zum 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

ben [8]. Ein Addukt von Diphenylsulfin mit $TiCl_4$ wurde beschrieben [9]. Vor kurzem erhielten wir Kenntnis über die Darstellung von Sulfinkomplexen des Platins durch Van Koten et al. [10]. Im folgenden berichten wir über unsere Arbeiten über Sulfinkomplexe von Palladium und Platin.

Als Sulfine wurden Fluorenylidensulfin (I) [11] und 2-Methoxy-1-naphthylsulfin (II) [12] eingesetzt.

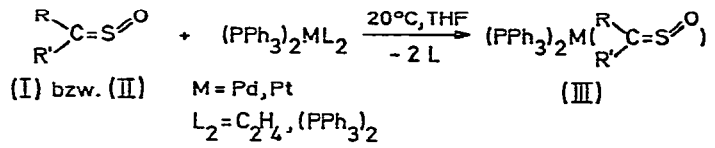


(I)

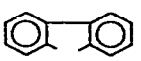


(II)

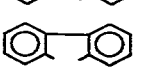
Durch Reaktion von $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ bzw. $(PPh_3)_4M$ (M = Pd, Pt) mit den Sulfinen I bzw. II in THF bei 20°C entstehen unter Substitution des Ethylens bzw. Triphenylphosphins die Sulfinkomplexe IIIa, IIIb und IIIc. IIIb wurde un-



(IIIa): M = Pd; R-R' =

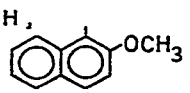


(IIIb): M = Pt; R-R' =



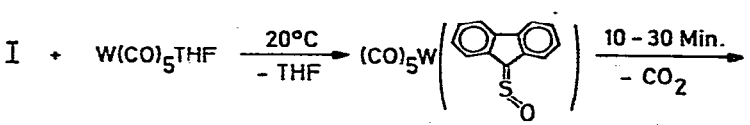
(IIIc): M = Pt; R = H,

R' =

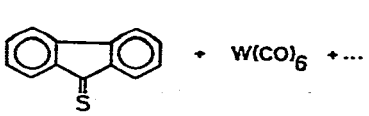


abhängig von Van Koten et al. erhalten [10]. Die gelben (M = Pt) bzw. orangefarbenen (M = Pd) Sulfinkomplexe zersetzen sich in Lösung langsam bei Luftzutritt; in festem Zustand sind die Verbindungen an der Luft und auch thermisch bis zu ihren Zersetzungspunkten stabil. Ihre stöchiometrische Zusammensetzung ergibt sich aus den Elementaranalysen und den osmometrisch gemessenen molaren Massen.

Die Umsetzung des 9-Fluorenylidensulfins (I) mit dem Pentacarbonyl-THF-Komplex des Wolframs, $W(CO)_5THF$, führt unter Verdrängung des Tetrahydrofurans zum gelben Carbonylkomplex IV:

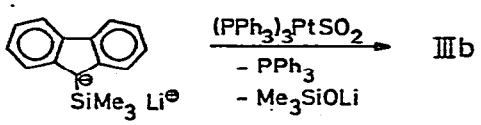


(IV)



IV kann jedoch aus der gelben THF-Lösung nicht isoliert werden, da sich bereits nach kurzer Zeit Thiofluorenon bildet. Eine Deoxigenierung und anschliessende *o*-Metallierung von Diarylsulfinen mit $Fe_2(CO)_9$ und $Mn_2(CO)_{10}$ wurde schon von Alper festgestellt [13].

IIIb ist auch durch Sulfin-Synthese am Metall zugänglich. α-Silylcarbanionen sind gebräuchliche Reagenzien bei Olefinierungsreaktionen; vor kurzem gelang die Alkylidenierung von SO_2 mit α-Silyl-carbanionen unter Bildung von Sulfinen [14]. Aus Fluoren wurde das α-Silylcarbanion V erzeugt und bei −78°C mit dem SO_2-Komplex, $(PPh_3)_3PtSO_2$, zur Reaktion gebracht. In 70% Ausbeute wird bei dieser Reaktion der Sulfinkomplex IIIb erhalten, der mit dem durch Ligandenaustauschreaktion bereits dargestellten 9-Fluorenylidensulfinkomplex des Platins identisch ist.



(V)

Durch Sulfinsynthese am Metall und zwar durch Oxidation von Thioacrolein zu Vinylsulfin erhielten Dittmer et al. [15] die ersten Sulfin-Übergangsmetallverbindungen.

Aufgrund der spektroskopischen Daten lässt sich schliessen, dass die Sulfine über die C=S-Doppelbindung koordinieren [10] *.

Die ^{31}P-NMR-Daten zeigen die Nichtäquivalenz der beiden Phosphinliganden in IIIa—IIIc (Tab. 1). Die ^{31}P-Signale des Pd-Komplexes IIIa zeigen in $CDCl_3$, verglichen mit den Signalen von IIIb und IIIc, wesentlich grössere Halbwertsbreiten. In THF-d_8-Lösung verschwindet die Kopplung $^2J(^{31}P_A—Pd—^{31}P_B)$ sogar vollständig und man beobachtet nur noch zwei breite Phosphor-Signale. Möglicherweise lassen sich diese Signalverbreiterungen auf eine in Lösung auftretende langsame Rotation des Sulfins um die Palladium—Sulfin-Bindungsachse zurückführen. Auch eine Phosphindissoziation ist als Ursache der Signalverbreiterungen denkbar. Damit in Einklang ist die osmometrisch bestimmte kleinere Molmasse.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der ^{31}P-NMR-Spektroskopie bei den Sulfinkomplexen des Palladium(0) und des Platin(0) sind sicher eine Folge des verschiedenen π-Rückbindungsverhaltens von Palladium(0) und Platin(0).

Die bislang gemessenen chemischen ^{13}C-Verschiebungen des Sulfinkohlenstoffs in Sulfinen liegen im Bereich 180—195 ppm bei tiefem Feld (rel. TMS). Auch das nun gemessene ^{13}C-NMR-Spektrum des 9-Fluorenylidensulfins (I) bestätigt die starke Entschirmung des Sulfin-Kohlenstoffs (Tab. 2). Die quaternären C-Atome im ^{13}C-NMR-Spektrum von I können aufgrund ihrer geringen relativen Intensität infolge des fehlenden Kern-Overhauser-Effekts leicht identifiziert werden.

Die Komplexbildung der Sulfine führt zu einer starken Abschirmung des Sulfinkohlenstoffs; die ^{13}C-Signale der C=S=O-Gruppen liegen jetzt im Bereich der

* Die C—S Koordination in IIIb konnte inzwischen durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [16].

TABELLE 1

^{31}P-NMR-DATEN [a] DER SULFINKOMPLEXE IIIa UND IIIc [b] UND VON $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ UND $(PPh_3)_2Pt(SO_2)$

Verbindung	$\delta(P_A)$	$\delta(P_B)$	$^1J(^{195}Pt—^{31}P_A)$	$^1J(^{195}Pt—^{31}P_B)$	$^2J(^{31}P_A—M—^{31}P_B)$
IIIa	20.9	26.8	—	—	11
IIIc	22.7	23.9	3648	3504	18
$(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ [17]	32	—	3660	—	—
$(PPh_3)_2Pt(SO_2)$ [18]	29.6	—	—	—	—

[a] Chemische Verschiebung δ in ppm bezogen auf externe 85%ige H_3PO_4; Kopplungskonstanten J in Hz. [b] In gesättigter $CDCl_3$-Lösung.

aromatischen C-Atome. Die Signale werden jedoch teilweise oder ganz von den Signalen der Phosphine überlagert. Die quaternären Sulfin-Kohlenstoffatome in IIIa und IIIb erfahren dagegen eine Tieffeldverschiebung durch die Komplexbildung. Die Signale der übrigen Sulfin-Kohlenstoffatome bleiben bei der Komplexbildung entweder weitgehend unverändert oder werden hochfeldverschoben.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum von IIIb ist gegenüber dem Spektrum von IIIa durch auftretende ^{195}Pt—^{13}C-Kopplungen komplizierter. Obwohl sich die $^1J(^{195}Pt—^{13}C)$-Kopplung des Sulfin-C-Atoms C(9) im Spektrum vom IIIb nicht findet, muss eine ähnliche starke Kopplung wie im $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ ($^1J(^{195}Pt—^{13}C)$ 194 Hz [19]) angenommen werden. Ein Vergleich der ^{13}C-Spektren von IIIa und IIIb zeigt deutlich dass auch die quaternären Sulfin-C-Atome C(10)—C(13) mit ^{195}Pt gekoppelt sind. Die reproduzierbare 1/4/1-Triplett-Struktur des ^{13}C-Signals bei 120.9 ppm im Spektrum von IIIb rührt von einer Kopplung zu einem weiteren Sulfin-Kohlenstoff her; dass es sich bei diesem Signal nicht um C(9) handelt, kann durch das ^{1}H-gekoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum von IIIb entschieden werden. Man findet eine Aufspaltung dieses Signals entsprechend einer $^1J(^{13}C—^1H)$-Kopplung. Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei diesem Signal entweder um C(1) oder C(8) des Sulfins handelt. Das Auftreten der ^{195}Pt-Kopplungen zu den Sulfin-C-Atomen C(10)—C(13) und C(1) bzw. C(8) und die Grösse der Kopplungskonstanten im Spektrum von IIIb sind ohne Zweifel weitere Argumente für die η^2-Koordination über die C=S-Doppelbindung.

Die Dublettaufspaltung der ^{13}C-Signale der Phosphinliganden in den Spektren von IIIb und IIIc bestätigt die *cis*-Anordnung von zwei Phosphinen am Metall.

In den ^{1}H-NMR-Spektren der 9-Fluorenylidensulfinkomplexe IIIa und IIIb findet man neben dem intensiven Multiplett der aromatischen Protonen ein wenig intensives Multiplett bei tieferem Feld. Dies kann wie beim freien 9-Fluorenylidensulfin (I) dem durch die S=O-Gruppe entschirmten Wasserstoff am C(1)-Atom zugeordnet werden; daraus ergibt sich auch für die komplexgebundenen Sulfine eine gewinkelte Struktur. Das Proton der CH=S=O-Einheit im Sulfin II ist stark entschirmt (Tab. 3). Nach Komplexbildung lässt sich dieses Proton im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht mehr feststellen; es ist anzunehmen, dass durch das Metall eine starke Abschirmung des Sulfinprotons erfolgt und das Signal in den Bereich der aromatischen Protonen verschoben wird, wodurch es nicht mehr lokalisierbar ist. Eine ähnlich starke Abschirmung erfahren auch

TABELLE 2

^{13}C-NMR—DATEN [a] VON I, IIIa-c UND VON TRIPHENYLPHOSPHIN [20]

Verbindung	Sulfinkohlenstoffe	Phosphinkohlenstoffe											
		C(1)	C(1')	C(2)	C(2')	C(3)	C(3')	C(4)	C(4')	$J(^{31}P_A—^{13}C) - J(^{31}P_B—^{13}C)$ [b]			
										C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
I [c]	179.4 138.2, 137.7, 134.6 133.9 (quatern. C) 132.1, 130.8, 128.5 128.3, 127.8, 120.6 120.0, 119.6,												
IIIa [c]	119.1, 119.5, 120.0 123.8, 124.5, 125.1, 125.4, 131.5(?) 132.1(?), 136.7(?), 137.8, 141.3, 142.6	133.7 [d]		133.7 [d]		128.2 [d]	128.0 [d]	129.3 [d]					
IIIb [e]	119.0, 119.1, 120.9 [f] 124.2, 124.9, 125.5, 125.8, 131.6, 139.1, 139.4, 141.8, 145.6 [g]	134 [h]	133 [h]	134.0	133.0	128.2	127.5	130.0	129.2	10	12.2	9.8	3
IIIc [e]	56.2(OCH_3), 100.8, 112.8, 122.5, 124.9, 125.9, 129.2, 132.5, 132.6, 133.0, 134.8 [g]	134 [h]	133 [h]	133.8	133.3	128.0	127.5	129.7	129.3	10	12	8	3
PPh_3 [i]		138.3		134.4		129.2		129.3		12.5	19.7	6.8	0.3

[a] ^{1}H-Breitbandentkoppelt, δ_C gemessen rel. Lösungsmittel, umgerechnet [($^{13}CDCl_3$) = 76.9; ($^{13}CS_2$) = 192.5; (^{13}C—THF-d_8) = 25.5 und 67.8] rel. TMS; δ in ppm, J in Hz. [b] Für C(1) and C(1') usw. identisch. [c] In THF-d_8. [d] Nicht aufgelöst. [e] In $CDCl_3$. [f] $J(^{195}Pt—^{13}C) \approx 16$. [g] Signale werden teilweise von Triphenylphosphinsignalen überlagert und sind daher nicht vollständig. [h] Von C(2)-Signalen teilweise überlagert; $^2J(^{195}Pt—P—^{13}C) \approx 30$. [i] In CS_2.

TABELLE 3

^{1}H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER SULFINKOMPLEXE IIIa, IIIb, IIIc (δ IN ppm, rel. intern. TMS)

Verbindung	δ(H)	Zuordnung	Solvens
IIIa	7.2	H(2)—H(8) und Phosphin-H	$CDCl_3$
	8.50	H(1)	
IIIb	7.1	H(2)—H(8) und Phosphin-H	$CDCl_3$
	8.56	H(1)	
IIIc	3.45	OCH_3	$CDCl_3$
	7.1	Aromaten-H und Phosphin-H	
	?	CH=S=O	

die Protonen des Ethylens (δ(H) 5.25 ppm) in $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ (δ(H) 2.59 ppm) [17].

Das ^{195}Pt-Spektrum von IIIb in $CDCl_3$ kann als der X-Teil eines Spinsystems analysiert werden, wodurch wieder die Bindung von zwei verschiedenen Phosphoratomen an das Platin demonstriert wird. Die Kopplungskonstanten $^1J(^{195}Pt—^{31}P_A)$ und $^1J(^{195}Pt—^{31}P_B)$ entsprechen den im ^{31}P-NMR-Spektrum gefundenen Werten. Die chemische Verschiebung $\delta(^{195}Pt)$ wird mit 1505 ppm bei höherem Feld als in *cis*-$[(CH_3)_2S]_2PtCl_2$ gefunden. Nicht überraschend ist die Ähnlichkeit mit dem für $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ gemessenen $\delta(^{195}Pt)$-Wert von 1514 ppm [21].

η^2-Koordination der Thiocumulene führt in den IR-Spektren stets zu einer Verschiebung der $\nu(X=S=O)_{sym}$- und $\nu(X=S=O)_{asym}$-Banden nach kleinen Wellenzahlen (Tab. 4). Kürzlich wurde durch ^{18}O-Markierung festgestellt [22], dass eine sehr schwache bzw. sehr starke Bande im Bereich 895—948 cm^{-1} das Vorliegen von S,O-gebundenem SO_2 beweist.

Auch bei der Koordination von Sulfinen an Übergangsmetalle wird eine deut-

TABELLE 4

ν(X=S=O)-BANDEN (cm^{-1}) VON THIOCUMULENEN UND η^2-THIOCUMULENKOMPLEXEN (X = O, S, NR)

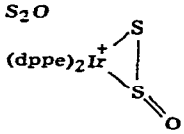
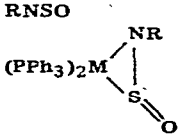
Verbindung	ν(X=S=O)	Lit.
SO_2	1362 st, 1151 st	23
$Rh(NO)(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}SO_2)$	1138 st, 948 st	24
$RuCl(NO)(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}SO_2)$	1140—1155 st, 895 s	22
S_2O	1165 st, 679 st	25
	1043	26
RNSO	1274—1296 st, 1178—1137 st	27
	1041—1055 st	28,29

TABELLE 5

IR-DATEN (cm^{-1}) VON SULFINEN UND SULFINKOMPLEXEN

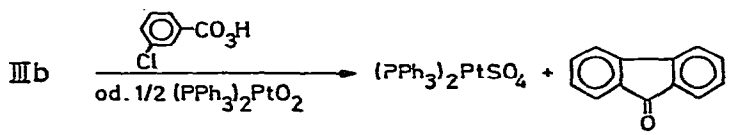
Verbindung	$\nu(R_2C{=}S{=}O)$	andere Frequenzen
I	1120 st, 1019 st [6]	
II	1065 st, 1040 st [12]	
IIIa [a]	1017 st, 963 m	525 st, 513 st, 508(sh), 502(sh), 491 st[$\delta(PC_3)$]
IIIb [b]	1008 st, 952 s	536, 518, 510, 497 [b] [$\delta(PC_3)$]
IIIc [a]	996 st, 983 st 930(sh), 915(sh)	537, 518, 508, 495 [b] [$\delta(PC_3)$]
IV [c]	—	2075s, 1973s [d], 1930 st, 1892m[ν(CO)]
L_nM(Vinylsulfin)		
M=Fe	1020—1070 st [15]	
M—Co	950—995st	
$TiCl_4 \cdot Ph_2CSO$	1102, 1020 [b] [9]	

[a] Fest in Nujol. [b] Alle stark. [c] In THF; $\nu(R_2C{=}S{=}O)$ nicht feststellbar infolge Überlagerung mit THF-Banden. [d] Wahrscheinlich $W(CO)_6$-Bande.

liche Erniedrigung der $\nu(R_2C{=}S{=}O)$-Frequenzen beobachtet (Tab. 5). Intensive Banden der Sulfinkomplexe IIIa—IIIc liegen bei ca. 1000 cm^{-1} und schwächere Banden treten zwischen 963 und 915 cm^{-1} auf. Bei den Vinylsulfinkomplexen wurden starke Banden im Bereich 1070—950 cm^{-1} gemessen [15]; es wurde daraus auf C,S-Koordination geschlossen.

Die intensiven $\nu(X{=}S{=}O)$-Banden der Sulfinkomplexe IIIa—IIIc liegen bei ähnlichen Frequenzen wie die $\nu(X{=}S{=}O)$-Banden von S_2O- und N-Sulfinylamin-Komplexen und befinden sich im charakteristischen Bereich von Metall-S-Sulfenato-Komplexen [30].

Die Oxidation von Sulfinkomplexen könnte zu koordinierten Sulfenen, R_2CSO_2, führen. Die Reaktion von IIIb mit einem Äquivalent *m*-Cl-Perbenzoesäure bzw. $(PPh_3)_2PtO_2$ liefert jedoch den bekannten Sulfatokomplex $(PPh_3)_2Pt(SO_4)$ [31] und Fluorenon als einzige isolierbare Verbindungen:



Auch bei der Reaktion von $(PPh_3)_2Pt(SO_2)$ mit O_2 [18] sowie bei der Umsetzung von N-Sulfinylamin mit $(PPh_3)_2PtO_2$ entsteht $(PPh_3)_2Pt(SO_4)$ [29]. Die Umwandlung der freien Sulfin-Funktion in die Carbonylgruppe durch Oxidation mit Persäuren wurde bereits früher beobachtet [6]. Als Zwischenstufe für die Oxidation des Sulfinkomplexes IIIb kann ein SO bzw. SO_2-Komplex angenommen werden, da auch bei der Oxidation von freien Sulfinen die Bildung von SO_2 festgestellt wurde.

Experimentelles

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (in Schlenkrohren) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2-gesättigt.

$(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ [32], $Pd(PPh_3)_4$ [33], $Pt(PPh_3)_4$ [34], Fluorenylidensulfin

[11] und 2-Methoxy-1-naphthylsulfin [12] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden gesättigte Lösungen verwendet. ^{1}H-NMR-Spektren: Varian A-60; ^{31}P-, ^{13}C- und ^{195}Pt-NMR-Spektren: Bruker WP-200. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin—Elmer-Gerät Modell 325 aufgenommen. Die Molmassenbestimmungen wurden mit einem Mechrolab-Dampfdruckosmometer ausgeführt.

(Fluorenylidensulfin bzw. 2-Methoxy-1-naphthylsulfin)-bis(triphenylphosphin)-palladium(0) bzw. -platin(0) (IIIa—IIIc)

Zur Lösung von 1.15 g (1 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ bzw. 0.75 g (1 mmol) $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ in 15 ml THF wird bei 20°C 1 mmol Sulfin (Fluorenylidensulfin bzw. 2-Methoxy-1-naphthylsulfin) zugesetzt. Nach 4-stündigem Rühren werden zur klaren Lösung 20 ml Et_2O gegeben. Der entstandene Niederschlag wird filtriert, mit Pentan mehrmals gewaschen und i.Vak. getrocknet; IIIb kristallisiert mit 1 Et_2O; Ausbeute 80—90%. Die Komplexe lassen sich aus Benzol umkristallisieren.

IIIb durch Alkylidenierung von $(PPh_3)_3Pt(SO_2)$ mit 9-Silylfluorenyllithium (V)

Eine Lösung von 166 mg (1 mmol) Fluoren in 10 ml THF wird bei —78°C mit 1 mmol n-Butyllithium (in Hexan) versetzt; nach 1 h Rühren bei 20°C wird bei —78°C 1 mmol $(CH_3)_3SiCl$ zugesetzt. Nach 1 h bei 20°C wird bei —78°C ein weiteres mmol n-Butyllithium zugefügt. Nach einstündigem Rühren bei 20°C werden zur Reaktionslösung bei —78°C 1.05 g (1 mmol) $(PPh_3)_3Pt(SO_2)$ [31] gegeben. Im Verlauf von 3 h wird die Temperatur auf 20°C erhöht. Danach wird filtriert und der Sulfinkomplex IIIb mit Pentan ausgefällt. Ausbeute 70%.

(Fluorenylidensulfin)pentacarbonylwolfram(0) (IV)

Eine Lösung von 350 g (1 mmol) $W(CO)_6$ wird in 150 ml THF mit einer UV-Tauchlampe bis zur Beendigung der CO-Abspaltung bestrahlt. Zu dieser Lösung werden 212 mg (1 mmol) Fluorenylidensulfin zugesetzt. Die entstehende intensiv gelb gefärbte Lösung verändert ihre Farbe beim Eindampfen oder spätestens nach 10 Min nach Grün unter Bildung von Thiofluorenon. Nach Abziehen des

TABELLE 6

ANALYTISCHE DATEN UND EIGENSCHAFTEN DER SULFINKOMPLEXE IIIa, IIIb, IIIc UND VON $(PPh_3)_2Pt(SO_4)$

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.)(%))			Farbe	Schmp (°C)
		C	H	S		
IIIa	$C_{49}H_{38}SOP_2Pd$ [a]	69.77	4.47	3.72	orange	202—205
	(843.2)	(69.79)	(4.54)	(3.80)		
IIIb	$C_{53}H_{48}SO_2P_2Pt$ [b]	63.89	4.57		gelb	244—245
	(1006)	(63.27)	(4.80)		gelb	244—245
IIIc	$C_{48}H_{40}SO_2P_2Pt$	61.77	4.59		gelb	125
	(937.9)	(61.46)	(4.29)			
$(PPh_3)_2Pt(SO_4)$	$C_{36}H_{30}SO_4P_2Pt$	53.81	4.21		weiss	270
	(815.7)	(53.00)	(3.70)			

[a] Molmasse gef. 794 (in Benzol). [b] Molmasse gef. 1009 (in Benzol).

Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan erhält man das Thiofluorenon in 30% Ausbeute; Schmp. 73°C.

$(PPh_3)_2Pt(SO_4)$ durch Oxidation von IIIb mit m-Chlorperbenzoesäure bzw. $(PPh_3)_2PtO_2$

(a) Zur Lösung von 1 g (1 mmol) IIIb in 20 ml THF wird ein Äquivalent *m*-Chlorperbenzoesäure zugesetzt. Nach 2 h Reaktionszeit wird der ausgefallene Sulfatokomplex abfiltriert und mit Bicarbonatlösung, Wasser und EtOH gewaschen; Ausbeute 40%. Aus der Mutterlauge lässt sich nach dem Eindampfen und Extraktion des Rückstandes mit Et_2O Fluorenon isolieren.

(b) In die Lösung von 1 g (1 mmol) IIIb in 20 ml THF wird bei 0°C Ethylen bis zur Sättigung eingeleitet. Anschliessend wird bei 0°C 1/2 mmol $(PPh_3)_2PtO_2$ zugegeben. Man rührt 1 h bei 0°C und lässt danach auf 20°C erwärmen und rührt 12 h bei dieser Temperatur. Der ausgefallene Sulfatokomplex ist identisch mit dem nach (a) erhaltenen Produkt; Ausbeute 30%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Professor K. Vrieze und Dr. G. van Koten danken wir für die Überlassung von unveröffentlichten Ergebnissen und preprints. Herrn Dr. B. Wrackmeyer sind wir für die Aufnahme von NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Literatur

1 W. Beck, M. Bauder, G. La Monica, S. Cenini und R. Ugo, J. Chem. Soc., (1971) 113; W. Beck, W. Rieber, S. Cenini, F. Porta und G. La Monica, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 298.
2 K. Schorpp und W. Beck, Z. Naturforsch. B, 28 (1973) 738.
3 W. Beck, A. Mielert und E. Schier, Z. Naturforsch. B, 24 (1969) 936; W. Beck, F. Götzfried und E. Schier, J. Organometal. Chem., 150 (1978) 247.
4 W. Beck, E. Leidl, M. Keubler und U. Nagel, Chem. Ber., im Druck.
5 R. Meij, D.J. Stufkens und K. Vrieze, J. Organometal. Chem., 144 (1978) 239; R. Meij, D.J. Stufkens und K. Vrieze, J. Organometal. Chem., 164 (1979) 353; R. Meij, D.J. Stufkens, K. Vrieze, E. Roosendaal und H. Schenk, J. Organometal. Chem., 155 (1978) 323.
6 B. Zwanenburg und J. Strating, Quaterly Rep. Sulfur Chem., 5 (1970) 79; Th.W. Hummelink, J. Cryst. Mol. Struct., 4 (1974) 87.
7 H. Bock, S. Mohmand, B. Solouki, P. Rosmus und E. Block, Angew. Chem., 88 (1976) 380; R.E. Penn und R.J. Olsen, J. Molecular Spectrosc., 61 (1976) 21; E. Block, R.E. Penn, R.J. Olsen und P.F. Sherwin, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 1264.
8 I.P. Lorenz, Vortrag IXth Intern. Conf. Organometal. Chem., Dijon, September 1979.
9 L. Carlsen, Chem. Ind., (1978) 733.
10 J.W. Gosseiink, G. van Koten, K. Vrieze, B. Zwanenburg und B.H.M. Lammerink, J. Organometal. Chem., 179 (1979) 411.
11 W.A. Sheppard und J. Diekman, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 1891.
12 J. Strating, L. Thijs und B. Zwanenburg, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 83 (1964) 631.
13 H. Alper, J. Organometal. Chem., 84 (1975) 347.
14 M. van der Leij, P.A.T.W. Porskamp, B.H.W. Lammerink und B. Zwanenburg, Tetrahedron Lett., (1978) 811.
15 D.C. Dittmer, K. Takahashi, M. Jwanami, A.I. Tsai, P.L. Chang, B.B. Blidner und I.K. Stamos, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 2795.
16 K. Vrieze und G. van Koten, persönliche Mitteilung.
17 C.A. Tolman, W.C. Seidel und D.H. Gerlach, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 2669.
18 D.C. Moody und R.R. Ryan, Inorg. Chem., 16 (1977) 1052.
19 M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer und J.B. Stothers, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 5087.
20 T. Bundgaard und H.J. Jakobsen, Acta Chem. Scand., 26 (1972) 2548.

21 J.D. Kennedy, W. McFarlane, R.J. Puddephatt und P.J. Thompson, J. Chem. Soc. Dalton, (1976) 874.
22 R.D. Wilson und J.A. Ibers, Inorg. Chem., 17 (1978) 2134.
23 E.R. Lippincott und F.E. Welsh, Spectrochim. Acta, 17 (1961) 123.
24 J. Haase und M. Winnewisser, Z. Naturforsch. A, 23 (1968) 61.
25 P.W. Schenk und R. Steudel, Angew. Chem., 77 (1965) 437.
26 G. Schmid und G. Ritter, Angew. Chem., 87 (1975) 673.
27 G. Kresze und A. Maschka, Chem. Ber., 94 (1961) 450.
28 D. Walther und C. Pfützenreuter, Z. Chem., 17 (1977) 426.
29 D.M. Blake und J.R. Reynolds, J. Organometal. Chem., 113 (1976) 391; R. Meij, A. Oskam und D.J. Stufkens, J. Mol. Struct., 51 (1979) 37.
30 T.A. George und D.D. Watkins, Jr., Inorg. Chem., 12 (1973) 398; S.J. Markham, Y.L. Chung, G.D. Branum und D.M. Blake, J. Organometal. Chem., 107 (1976) 121.
31 J.J. Levison und S.D. Robinson, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 2013.
32 C.D. Cook und G.S. Jauhal, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 1464.
33 Inorg. Synth., XIII (1972) 121.
34 L. Malatesta, C. Cariello, J. Chem. Soc., (1958) 2323.