

Diazadiphosphetidin-Platin(0)-Komplexe

Diazadiphosphetidine Platinum(0) Complexes

Otto J. Scherer* und Klaus-Dieter Krieger

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **37b**, 1041–1043 (1982); eingegangen am 17. Februar 1982

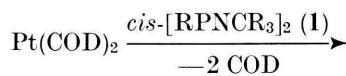
Diazadiphosphetidine Complexes, Synthesis, Reactions, NMR Spectra

The reaction of $\text{Pt}(\text{COD})_2$ with *cis*-[RPNCR₃]₂ (**1**), R = CH₃, affords the two-coordinate platinum(0) complex PtL₂ (**2**) (L = diazadiphosphetidine **1**). In benzene solution PtL₂, Pt₂L₃ (**3**) and L are in equilibrium. **2** and diphenylacetylene or fumaric acid dinitrile give the platinum diazadiphosphetidine complexes L₂Pt(PhCCPh) (**4**) and L₂Pt[H(CN)CC(CN)H] (**5**), L = **1**.

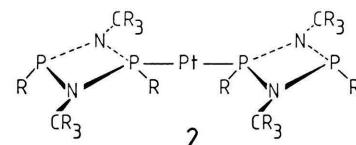
λ^3,λ^3 -Diazadiphosphetidine (λ^3 -Cyclodiphosphazane), Vierring-Verbindungen des Typs

X-P(NR)₂P-X, X = Halogen, Alkyl, Aryl, NR₂, NHR, OR; R = z. B. Alkyl, Aryl [1], interessieren in jüngster Zeit vor allem hinsichtlich ihrer Eigenchaften als Komplexliganden. So konnten Nixon *et al.* [2] unter anderem auch Pt(II)-Derivate darstellen, während Pt(O)-Komplexe mit ausschließlich Diazadiphosphetidin-Liganden unbekannt sind.

Bei der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{COD})_2$, COD = 1,5-Cyclooctadien, mit *cis*-[RPNCR₃]₂ (**1**) erhält man in guter Ausbeute als weiteren Vertreter der zweifach koordinierten Platin(O)-Komplexe [3] Verbindung **2**.



R = CH₃

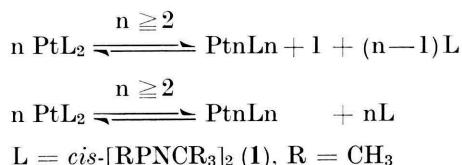


2 bildet gelbe Kristalle, die in Lösung sehr instabil sind, in Substanz bei -20°C einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden können. In benzolischer Lösung kann man bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch bevorzugt folgendes Gleichgewicht (auch nach Tagen kaum verändert) messen:

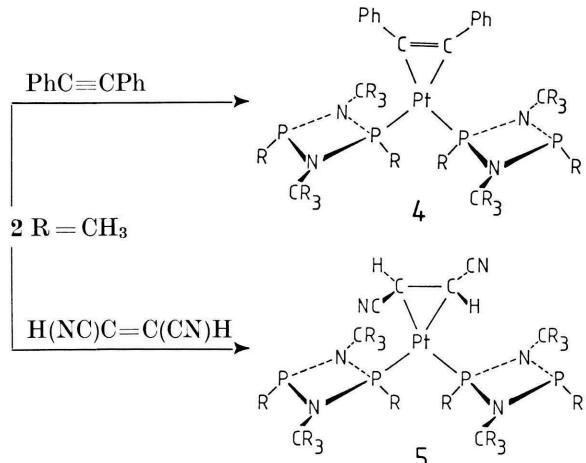


L = *cis*-[RPNCR₃]₂ (**1**), R = CH₃

3 lässt sich ³¹P{¹H}- und ¹⁹⁵Pt-NMR-spektroskopisch (Tab. I) charakterisieren. Die Lösung enthält noch ca. 10% weitere Bestandteile [4]; gleichzeitig fallen geringe Mengen eines unlöslichen gelben Kristallpulvers aus. Arbeitet man **2** derart auf, daß sofort nach der Umsetzung (siehe experimenteller Teil) die Lösung im Ölumpenvakuum eingeengt wird, dann erhält man neben **2** als toluollöslichem Anteil ein darin unlösliches gelbes Kristallpulver, dessen Elementaranalyse auf eine mittlere Zusammensetzung von Pt₅L₆ hinweist. Möglicherweise liegt aber ein Gemisch aus PtnLn und PtnLn + 1 vor, das wie folgt entstanden sein könnte:



2 ist ein ideales Ausgangsmaterial für die Synthese weiterer Diazadiphosphetidin-Komplexe des



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. J. Scherer.

Tab. I. NMR-Daten der Diazadiphosphetidin-Platin-Komplexe **2–5** (δ in ppm, J in Hz).

$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^{\text{b}}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^{\text{c}}$	$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}^{\text{d}}$
2^e $\delta\text{CH}_3\text{C} = 1,54$ (s), $\delta\text{CH}_3\text{P}(\text{Pt}) = 1,79$ (m), $\delta\text{CH}_3\text{P} = 1,73$ (d), $^2J(\text{PH}) = 4,6$	$\delta\text{CH}_3\text{C} = 52,0$ (m), $\delta\text{CH}_3\text{P}(\text{Pt}) = 39,9$ (m), $\delta\text{CH}_3\text{P} = 32,2$ (d), $^1J(\text{PC}) = 43$ $\delta\text{CH}_3\text{C} = 30,4$ (s)	$\delta\text{P}(\text{Pt}) = 165,0$ (s), $^1J(\text{PtP}) = 4250$ $\delta\text{P} = 162,1$ (s)	— 1654 (t) $\Xi = 21,364598$ $^1J(\text{PtP}) = 4250$
3 P_{C} = endständiges P-Atom P_{A} = Pt-gebundenes P-Atom der äußeren Ringe P_{B} = Pt-gebundenes P-Atoms des mittleren Ringes	Überlagerung von Signalen der Isotopomerenf	$\delta\text{P}_{\text{C}} = 162,5$ (s) $^1J(\text{PtP}) = 4306$ $^1J(\text{PtP}) = 4373$ $^2J(\text{PPtP}) = 503$	— 1672 (ddd) $\Xi = 21,364222$ $^1J(\text{PtP}_{\text{B}}) = 4380$ $^1J(\text{PtP}_{\text{A}}) = 4310$ $^3J(\text{PtP}_{\text{B}}) \simeq 50$
	Integralverhältnis $P_{\text{A}}:P_{\text{B}}:P_{\text{C}} = 1:1:1$		
4^g $\delta\text{CH}_3\text{P}(\text{Pt}) = 2,13$ (,,t“, A ₃ XX’A’ ₃ -System) $ ^2J(\text{PH}) + 4J(\text{PH}) = 4,1$; $^3J(\text{PtH}) = 6,8$ $\delta\text{CH}_3\text{P} = 1,60$ (d), $^2J(\text{PH}) = 8,0$, $\delta\text{CH}_3\text{C} = 1,25$ (s)	$\delta\text{CC} = 129$ (,,t“, AXX’-System) $ ^2J(\text{PC}) + 2J(\text{P’C}) = 20$; $^1J(\text{PtC}) \simeq 450$ $\delta\text{CH}_3\text{C} = 52,7$ (dd), $^2J(\text{PC}) = 34$, $^2J(\text{P’C}) = 9,5$ $\delta\text{CH}_3\text{P}(\text{Pt}) = 43,3$ (s), $^2J(\text{PtC}) = 130,3$ $\delta\text{CH}_3\text{P} = 32,0$ (d), $^1J(\text{PC}) = 50$ $\delta\text{CH}_3\text{C} = 31,0$ (m)	$\delta\text{P}(\text{Pt}) = 147,2$ (,,t“, AXX’A’-System) $ ^2J(\text{PP’}) + 4J(\text{P’P}) = 8$; $^1J(\text{PtP}) = 3908$ $\delta\text{P} = 178,2$ (,,t“, AXX’A’-System) $ ^2J(\text{PP’}) + 4J(\text{P’P}) = 8$; $^3J(\text{PtP}) = 23$	253,8 (t) $\Xi = 21,405431$ $^1J(\text{PtP}) = 3910$
5^e $\delta\text{CH} = 2,71$ (,,t“, AXX’A’-System) $ ^3J(\text{PH}) + 3J(\text{P’H}) = 7,3$; $^2J(\text{PtH}) = 56$ $\delta\text{CH}_3\text{P}(\text{Pt}) = 1,93$ (,,t“, A ₃ XX’A’ ₃ -System) $ ^2J(\text{PH}) + 4J(\text{PH}) = 5,1$; $^3J(\text{PtH}) = 11$ $\delta\text{CH}_3\text{P} = 1,41$ (d), $^2J(\text{PH}) = 8,1$ $\delta\text{CH}_3\text{C} = 1,28$ u. 1,11 (s)	$\delta\text{CN} = 123,9$ (s), $^2J(\text{PtC}) = 49$ $\delta\text{CC} = 21,7$ (,,t“, AXX’-System) $ ^2J(\text{PC}) + 2J(\text{P’C}) = 50$; $^1J(\text{PtC}) = 168$ $\delta\text{CH}_3\text{P}(\text{Pt}) = 41,9$ (s), $^2J(\text{PtC}) = 170$ $\delta\text{CH}_3\text{P} = 33,4$ (d), $^1J(\text{PC}) = 40$ $\delta\text{CH}_3\text{C} = 32,0$ (dd), $ ^3J(\text{PC}) + 3J(\text{P’C}) = 6$ u. 31,7 (dd), $ ^3J(\text{PC}) + 3J(\text{P’C}) = 5$ $\delta\text{CH}_3\text{C}$	$\delta\text{P}(\text{Pt}) = 143,5$ (s) $^1J(\text{PtP}) = 4215$ $\delta\text{P} = 187,4$ (s) $^3J(\text{PtP}) = 21$	— 128,6 (t) $\Xi = 21,397248$ $^1J(\text{PtP}) = 4220$

^a In C₆D₆, TMS int., bei **2** — 60 °C in C₇D₈; ^b in CD₂Cl₂, TMS int., bei **2** in C₆D₆; ^c bei **2** und **4** in C₆D₆, bei **3** und **5** in C₇D₈ (85-proz. H₃PO₄ ext.); ^d Ξ 21,4 MHz, bei **2–4** in C₇D₈, bei **5** in CD₂Cl₂; ^e gemessen in Gegenwart von **1** (bei **5** nur ¹³C und ¹⁹³Pt); ^f Isotopomerenverteilung: 44% (AA’BB’-System), 44,7% (AA’BB’X-System), 11,3% (AA’BB’XX’-System); ^g δC₆H₅ nicht aufgeführt; ^h von Signalen des Lösungsmittels überdeckt.

Platins. So bilden sich bei seiner Umsetzung mit Diphenylacetylen bzw. Fumarsäuredinitril die Verbindungen **4** und **5**.

Während **4** und **5** bei Raumtemperatur in Substanz längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden können, erfolgt in Lösung (z. B. Benzol bei **4** und Methylchlorid bei **5**) allmählich Zersetzung. Die NMR-Daten der Komplexe **2–5** sind in Tab. I zusammengestellt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in Argon-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absolut. Lösungsmittel durchgeführt.

PtL₂ (**2**), L = *cis*-[RPNCR₃]₂ (**1**), R = CH₃:

Zu einer Lösung von 70 mg (0,3 mmol) *cis*-[RPNCR₃]₂ (**1**), R = CH₃, [**5**] in 1 ml Toluol gibt man unter Rühren portionsweise 50 mg (0,12 mmol) Pt(COD)₂. Die gelbe Lösung wird auf —20 °C gekühlt und die dabei anfallenden Kristalle durch Abpipettieren der überstehenden Lösung und Trocknen im Ölumpenvakuum isoliert (50 mg). Aus dem Filtrat werden durch Abkühlen auf —78 °C noch 10 mg erhalten. Ausbeute 60 mg (75%). Schmp. (ab 80 °C beginnende Zersetzung).



Gef. C 37,20 H 7,34 N 8,50,
Ber. C 36,20 H 7,29 N 8,44.

L₂Pt(PhCCPh) (4), L = 1:

Zur Lösung von 100 mg (0,43 mmol) **1** in 2 ml C₆H₆ werden zunächst portionsweise 82 mg (0,2 mmol) Pt(COD)₂, dann 36 mg (0,2 mmol) Diphenylacetylen gegeben (³¹P-NMR-Kontrolle ergibt quantitativen Umsatz). Aus der Lösung kristallisieren bei 6 °C orangefarbene Kristalle, die nach dem Abpipettieren der Lösung im Ölumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 99 mg (59%). Schmp. (ab 90 °C beginnende Zersetzung).



Gef. C 48,70 H 6,79 N 6,80,
Ber. C 48,51 H 6,94 N 6,66.

IR (KBr-Preßling): $\nu(\text{CC}) = 1735 \text{ cm}^{-1}$.

L₂Pt[H(NC)CC(CN)H] (5), L = 1:

Zur Lösung von 70 mg (0,3 mmol) **1** in 1,5 ml Toluol werden portionsweise 58 mg (0,14 mmol) Pt(COD)₂ gegeben. Bei Zugabe von 11 mg (0,14 mmol)

Fumarsäuredinitril wird die tiefgelbe Lösung langsam weitgehend entfärbt. Gleichzeitig tritt eine milchige Trübung auf (³¹P-NMR-Kontrolle ergibt quantitativen Umsatz). Die Reaktionslösung wird im Ölumpenvakuum zur Trockene eingeengt und das verbleibende zähe Öl mit 2 ml Pentan gerührt, wobei ein fast farbloses Kristallpulver ausfällt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, der Feststoff mit 1 ml Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 70 mg (67%). Schmp. (ab 120 °C beginnende Zersetzung).



Gef. C 37,50 H 6,43 N 11,0,
Ber. C 38,87 H 6,80 N 11,33.

IR (KBr-Preßling): $\nu(\text{CN}) = 2205 \text{ cm}^{-1}$.

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

[1] Übersicht: a) O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 392 (1980);

b) A. F. Grapov, L. V. Razvodovskaya und N. N. Mel'nikov, Russ. Chem. Rev. **50**, 324 (1981).

[2] J. C. T. R. Burkett St Laurent, H. E. Hosseini, J. Sinclair und J. F. Nixon, Inorg. Chim. Acta **44**, L 17 (1980).

[3] S. Otsuka, J. Organomet. Chem. **200**, 191 (1980).

[4] Hauptsächlich Pt₂L₂, das in guter Ausbeute aus

Pt(COD)₂ und **1** in Toluol (Raumtemp., 1:1-Stöchiometrie) dargestellt werden kann; noch unveröffentlicht.

[5] O. J. Scherer und G. Schnabl, Chem. Ber. **109**, 2996 (1976); gelegentlich lassen sich bei seiner Darstellung ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch geringe Mengen *trans*-**1** ($\delta = 244,1 \text{ ppm}$ in C₆D₆) nachweisen, das bei Raumtemperatur langsam zu *cis*-**1** ($\delta = 171,4 \text{ ppm}$) isomerisiert.