

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 $\text{cis-}[\text{RPNCR}_3]_2$ (**1**), $\text{R} = \text{CH}_3$, affords the two-coordinate platinum(0) complex PtL_2 (**2**) ($\text{L} = \text{diazadiphosphetidine 1}$). In benzene solution PtL_2 , Pt_2L_3 (**3**) and L are in equilibrium. **2** and diphenylacetylene or fumaric acid dinitrile give the platinum diazadiphosphetidine complexes $\text{L}_2\text{Pt}(\text{PhCCPh})$ (**4**) and $\text{L}_2\text{Pt}[\text{H}(\text{NC})\text{CC}(\text{CN})\text{H}]$ (**5**), $\text{L} = \text{1}$.

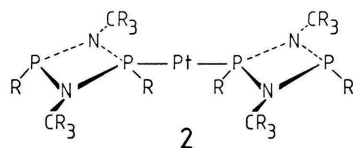
$\lambda^3\lambda^3$ -Diazadiphosphetidine (λ^3 -Cyclodiphosphazane), Vierring-Verbindungen des Typs

$\text{X-P}(\text{NR})_2\text{P-X}$, $\text{X} = \text{Halogen, Alkyl, Aryl, NR}_2, \text{NHR, OR}$; $\text{R} = \text{z.B. Alkyl, Aryl}$ [1], interessieren in jüngster Zeit vor allem hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Komplexliganden. So konnten Nixon *et al.* [2] unter anderem auch $\text{Pt}(\text{II})$ -Derivate darstellen, während $\text{Pt}(\text{O})$ -Komplexe mit ausschließlich Diazadiphosphetidin-Liganden unbekannt sind.

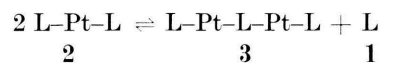
Bei der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{COD})_2$, $\text{COD} = 1.5$ -Cyclooctadien, mit $\text{cis-}[\text{RPNCR}_3]_2$ (**1**) erhält man in guter Ausbeute als weiteren Vertreter der zweifach koordinierten Platin(0)-Komplexe [3] Verbindung **2**.



$\text{R} = \text{CH}_3$

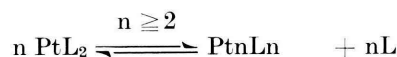


2 bildet gelbe Kristalle, die in Lösung sehr instabil sind, in Substanz bei -20°C einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden können. In benzolischer Lösung kann man bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch bevorzugt folgendes Gleichgewicht (auch nach Tagen kaum verändert) messen:



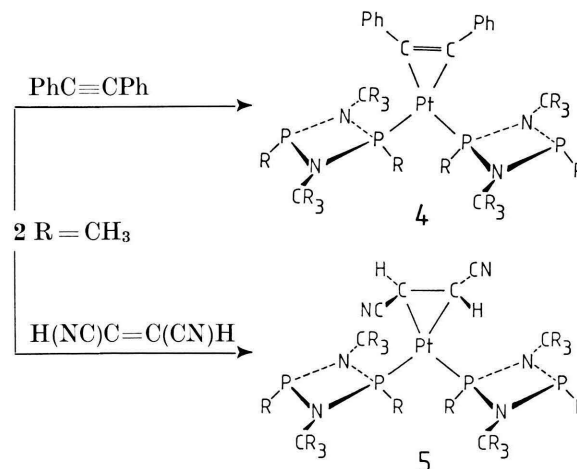
$\text{L} = \text{cis-}[\text{RPNCR}_3]_2$ (**1**), $\text{R} = \text{CH}_3$

3 läßt sich $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{195}Pt -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 Ölpumpenvakuum eingeeengt wird, dann erhält man neben **2** als toluollöslichem Anteil ein darin unlösliches gelbes Kristallpulver, dessen Elementaranalyse auf eine mittlere Zusammensetzung von Pt_5L_6 hinweist. Möglicherweise liegt aber ein Gemisch aus PtnLn und $\text{PtnLn} + 1$ vor, das wie folgt entstanden sein könnte:



$\text{L} = \text{cis-}[\text{RPNCR}_3]_2$ (**1**), $\text{R} = \text{CH}_3$

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).

$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^b$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^c$	$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}^d$
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) $\Sigma = 21,364598$ $^1J(\text{PtP}) = 4250$
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 Isotopomeren ^f Integralverhältnis $\text{P}_\text{A}:\text{P}_\text{B}:\text{P}_\text{C} = 1:1:1$	$\delta\text{P}_\text{C} = 162,5$ (s) $\delta\text{P}_\text{A} = 165,4$ $\delta\text{P}_\text{B} = 157,5$ $^2J(\text{PPtP}) = 503$ $^1J(\text{PtP}) = 4306$ $^1J(\text{PtP}) = 4373$	— 1672 (ddd) $\Sigma = 21,364222$ $^1J(\text{PtP}_\text{B}) = 4380$ $^1J(\text{PtP}_\text{A}) = 4310$ $^3J(\text{PtP}_\text{B}) \simeq 50$
4^g $\delta\text{CH}_3\text{P}(\text{Pt}) = 2,13$ („t“, $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}'_3$ -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}'\text{C}) = 20$; $^1J(\text{PtC}) \simeq 450$ $\delta\text{CH}_3\text{C} = 52,7$ (dd), $^2J(\text{PC}) = 34$, $^2J(\text{P}'\text{C}) = 9,5$ $\delta\text{CH}_3\text{P}(\text{Pt}) = 43,3$ (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“, $\text{AXX}'\text{A}'$ -System) $ ^2J(\text{PP}') + ^4J(\text{PP}') = 8$; $^1J(\text{PtP}) = 3908$ $\delta\text{P} = 178,2$ („t“, $\text{AXX}'\text{A}'$ -System) $ ^2J(\text{PP}') + ^4J(\text{PP}') = 8$; $^3J(\text{PtP}) = 23$	253,8 (t) $\Sigma = 21,405431$ $^1J(\text{PtP}) = 3910$
5^e $\delta\text{CH} = 2,71$ („t“, $\text{AXX}'\text{A}'$ -System) $ ^3J(\text{PH}) + ^3J(\text{P}'\text{H}) = 7,3$; $^2J(\text{PtH}) = 56$ $\delta\text{CH}_3\text{P}(\text{Pt}) = 1,93$ („t“, $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}'_3$ -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}'\text{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}'\text{C}) = 6$ u. $31,7$ (dd), $ ^3J(\text{PC}) + ^3J(\text{P}'\text{C}) = 5$ $\delta\text{CH}_3\text{C}^h$	$\delta\text{P}(\text{Pt}) = 143,5$ (s) $^1J(\text{PtP}) = 4215$ $\delta\text{P} = 187,4$ (s) $^3J(\text{PtP}) = 21$	— 128,6 (t) $\Sigma = 21,397248$ $^1J(\text{PtP}) = 4220$

^a In C_6D_6 , TMS int., bei **2** — 60 °C in C_7D_8 ; ^b in CD_2Cl_2 , TMS int., bei **2** in C_6D_6 ; ^c bei **2** und **4** in C_6D_6 , bei **3** und **5** in C_7D_8 (85-proz. H_3PO_4 ext.); ^d $\Sigma 21,4$ MHz, bei **2–4** in C_7D_8 , bei **5** in CD_2Cl_2 ; ^e gemessen in Gegenwart von **1** (bei **5** nur ^{13}C und ^{195}Pt); ^f Isotopomerenverteilung: 44% ($\text{AA}'\text{BB}'$ -System), 44,7% ($\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ -System), 11,3% ($\text{AA}'\text{BB}'\text{XX}'$ -System); ^g $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 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 Methylenchlorid 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.

PtL_2 (**2**), $\text{L} = \text{cis-}[\text{RPNCR}_3]_2$ (**1**), $\text{R} = \text{CH}_3$:

Zu einer Lösung von 70 mg (0,3 mmol) *cis*- $[\text{RPNCR}_3]_2$ (**1**), $\text{R} = \text{CH}_3$, [5] in 1 ml Toluol gibt man unter Rühren portionsweise 50 mg (0,12 mmol) $\text{Pt}(\text{COD})_2$. Die gelbe Lösung wird auf —20 °C gekühlt und die dabei anfallenden Kristalle durch Abpipettieren der überstehenden Lösung und Trocknen im Ölpumpenvakuum 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).

$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_4\text{Pt}$

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

$L_2Pt(PhCCPh)$ (4), $L = 1$:

Zur Lösung von 100 mg (0,43 mmol) **1** in 2 ml C_6H_6 werden zunächst portionsweise 82 mg (0,2 mmol) $Pt(COD)_2$, dann 36 mg (0,2 mmol) Diphenylacetylen gegeben (^{31}P -NMR-Kontrolle ergibt quantitativen Umsatz). Aus der Lösung kristallisieren bei 6 °C orangefarbene Kristalle, die nach dem Abpipettieren der Lösung im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 99 mg (59%). Schmp. (ab 90 °C beginnende Zersetzung).

 $C_{34}H_{58}N_4P_4Pt$

Gef. C 48,70 H 6,79 N 6,80,

Ber. C 48,51 H 6,94 N 6,66.

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

 $L_2Pt[H(NC)CC(CN)H]$ (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 (^{31}P -NMR-Kontrolle ergibt quantitativen Umsatz). Die Reaktionslösung wird im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingeeengt 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 Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 70 mg (67%). Schmp. (ab 120 °C beginnende Zersetzung).

 $C_{24}H_{50}N_6P_4Pt$

Gef. C 37,50 H 6,43 N 11,0,

Ber. C 38,87 H 6,80 N 11,33.

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

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. Burckett 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 Pt_2L_2 , 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 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch geringe Mengen *trans*-**1** ($\delta = 244,1\text{ ppm}$ in C_6D_6) nachweisen, das bei Raumtemperatur langsam zu *cis*-**1** ($\delta = 171,4\text{ ppm}$) isomerisiert.