

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarbonylierung, XXI [1] Synthese und Eigenschaften von (Ether-Phosphan)-Platin-Komplexen

Novel Basic Ligands for the Homogenous Catalytic Methanol Carbonylation, XXI [1]

Synthesis and Properties of (Ether-Phosphane) Platinum Complexes

Ekkehard Lindner* und Robert Speidel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,

Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Herrn Prof. Dr. Friedo Huber zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 437–443 (1989); eingegangen am 20. Dezember 1988

Ether-Phosphanes, Platinum Complexes, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectra, IR Spectra

The (ether-phosphane) complexes $\text{cis-Cl}_2\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})_2$ (**2a, b**) [$\text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (**a**), $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (**b**)] are obtained by reaction of $\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D}$ (**1a, b**) with either K_2PtCl_4 or $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{COD})$ ($\text{COD} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$). Both Cl^- anions are abstracted from **2a, b** using AgSbF_6 to give the cationic bischelat complexes $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})_2][\text{SbF}_6]_2$ (**5a, b**). The stepwise cleavage and reformation of Pt–O bonds in (ether-phosphane) platinum complexes is demonstrated by the sequence **5a** $\rightarrow$ $[\text{cis-}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})\text{PtCl}][\text{SbF}_6]$ (**6a**) $\rightarrow$ $[\text{trans-}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})_2\text{PtCO}(\text{Cl})][\text{SbF}_6]$ (**7a**) $\rightarrow$ **5a**, when **5a**, **6a**, and **7a** are reacted with KCl , CO , and AgSbF_6 , respectively. Reduction of **2a** with NaBH_4 results in the formation of $\text{trans-H}_2\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})_2$ (**4a**). In the presence of HCl **2a** is reformed. Excess NaBH_4 or heating of **4a** yields the bischelat platinum(0) complex $\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})_2$ (**3a**), which is also isolated by reduction of **2a** with sodium amalgam. A general method for obtaining $\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})_2$ (**3a–c**) [$\text{D} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**c**)] is the substitution of COD in $\text{Pt}(\text{COD})_2$ by the ether-phosphanes **1a–c**. The structures and bonding properties of the compounds **2–7** are discussed on the basis of their $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR and IR spectra.

Einleitung

Phänomene der Ligandensteuerung sind in der homogenen Katalyse Gegenstand intensiver Untersuchungen [2–5]. So erwiesen sich in der cobaltkatalysierten Hydrocarbonylierung von Methanol zu Acetaldehyd mehrzählige, stark basische Phosphanliganden mit in offenkettigen oder cyclischen Ethern enthaltenen Sauerstoffatomen als zusätzliche Donatoren zur Steigerung von Umsatz und Selektivität als vorteilhaft [6, 7]. Hemilabile Liganden dieser Art bewirken über den Phosphor festen Kontakt zum Zentralatom und über den zusätzlichen schwachen Donor leicht zu öffnende Metall-Sauerstoff-Bindungen. Dadurch entstehen reversibel freie Koordinationsstellen, welche durch Substratmoleküle besetzt werden können, ohne daß sich der Ligand selbst vom Komplexrumpf ablöst. Dieser „Auf- und Zuklapp-Mechanismus“ ließ sich mehrfach an katalyserelevanten Cobalt- [7], Rhodium- [8] und Ruthenium-Komplexen [9] nachweisen.

Neben der allgemeinen Bedeutung von Platin als Katalysatormetall spielt seine Hydrierwirkung auf ungesättigte organische Verbindungen eine besondere Rolle [10]. Komplexe dieses Metalls mit bifunktionellen, sauerstoffhaltigen Phosphanliganden, insbesondere Ether-Phosphanen sind bisher in der Literatur selten beschrieben [11–13]. Da auch hier eine leichte Spaltung der Metall-Sauerstoff-Bindung denkbar ist, besteht die Möglichkeit zur Addition der zu hydrierenden Spezies und von Wasserstoff an der freiwerdenden Koordinationsstelle des Zentralatoms.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb mit der Herstellung und Untersuchung der Eigenschaften von Platin-Sauerstoff-Bindungen in entsprechenden (Ether-Phosphan)-Komplexen.

Ergebnisse und Diskussion

Bei Einwirkung der P,O-Liganden **1a, b** auf K_2PtCl_4 oder $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{COD})$ ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) in einem Wasser-Ethanol-Gemisch bzw. in Dichlormethan bilden sich unter KCl - bzw. COD -Abspaltung die farblosen, stabilen, in organischen Solventien mäßig löslichen *cis*-Dichlorobisphosphanpla-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.

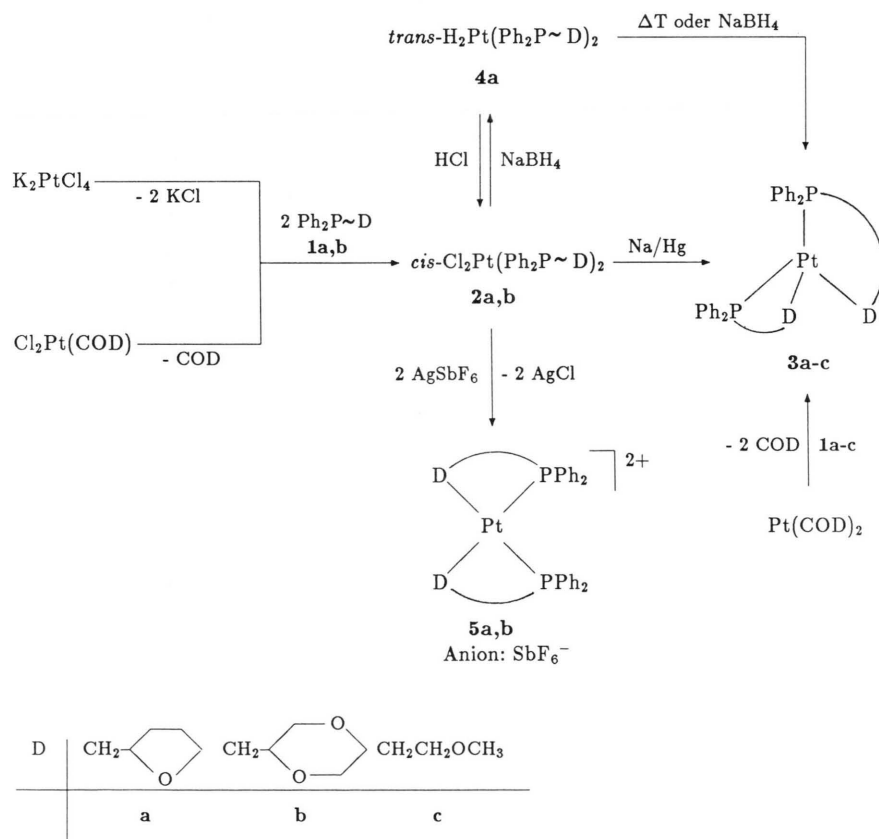
tin(II)-Komplexe **2a, b**. In ihrem Aufbau sind sie entsprechenden bekannten Platin(II)-Komplexen an die Seite zu stellen [14]. Wegen der Chiralitätszentren in den cyclischen Etherresten liegen **2a, b** als Diastereomerengemische vor, welche sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren durch zwei Signale für die RR,SS- bzw. *meso*-Formen zu erkennen geben (vgl. Tab. I).

Aus THF oder ethanolischen Lösungen von **2a, b** werden mit molaren Mengen AgSbF_6 beide Cl^- -Ionen abgespalten unter Bildung der farblosen, stabilen, nur in polaren organischen Solventien löslichen, zweifach positiv geladenen Bis(ether-phosphan)platin(II)-Komplexe **5a, b** (vgl. Schema 1). Das Vorliegen von Pt–O-Bindungen ergibt sich aus den in den IR-Spektren gegenüber **2a, b** um *ca.* 20 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschobenen Absorptionen für $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ der cyclischen Etherreste (vgl.

Tab. I. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (CH_2Cl_2 , -40°C ; chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz) und antisymmetrische C_2O -Valenzschwingung (cm^{-1}) in den IR-Spektren von **1–7**.

Verbindungen	δ	$^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})^{\text{a}}$
1a	– 21,7		1060 sst
1b	– 22,7		1121 sst
1c	– 21,8		1112 sst
2a^b	5,8, 6,3	3660	1032 st
2b^b	6,2, 6,7	3690	1121 st
3a^b	35,6, 35,9	4400	1041 sst
3b^b	36,6, 37,1	4380	1101 sst
3c	33,4	4350	1103 sst
4a^b	18,9, 19,1	2950	1047 sst
5a	16,7	4010	1010 st
5b	21,0	4225	1107 sst
6a^c	31,1, 31,6	3625	1025 sst
	3,3, 3,8	4050	1044 sst
7a^b	12,5, 12,9	2020	1042 sst

^a Fest/KBr; ^b zwei Diastereomere; ^c $^2J(\text{PP}) = 15\text{ Hz}$.



Schema 1.

Tab. I) [8, 9]. Beide fünfgliedrigen Chelatringe am Platin von **5a**, **b** machen sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. I) durch die erwartete Tieffeldverschiebung von $\delta = 10$ gegenüber den einzähnig koordinierten P,O-Liganden in **2a**, **b** bemerkbar [15, 16]. Aus der hohen $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Wechselwirkungskonstanten, welche darauf hindeutet, daß sich in *trans*-Position zum Phosphor ein schwacher Donor befindet [17], resultiert eindeutig *cis*-Stellung der beiden P-Atome.

Zur Untersuchung des reaktiven Verhaltens der Pt–O-Bindungen wurde der Bischelatplatin-Komplex **5a** nacheinander mit KCl und Kohlenmonoxid in einem Dichlormethan/Ethanol-Gemisch umgesetzt (vgl. Schema 2). Durch Lösung einer Pt–O-Bindung besetzt Chlorid die freigewordene Koordinationsstelle unter Bildung des kationischen Monochelatplatin-Komplexes $[\text{ClPt}(\text{Ph}_2\text{P}^{\sim}\text{D})(\text{Ph}_2\text{P}^{\sim}\text{D})][\text{SbF}_6^-]$ (**6a**). Die unterschiedliche Koordinationsweise beider Ether-Phosphane zeigt sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6a** (vgl. Tab. I). Während das ^{31}P -Signal des $\text{P}^{\sim}\text{O}$ -gebundenen Liganden gegenüber **5a** eine weitere Tieffeldverschiebung um *ca.* 15 ppm erfährt, ist dasjenige des η^1 -gebundenen Ether-Phosphans um 13 ppm hochfeldverschoben. Mit 3625 bzw. 4050 Hz liegen die ^{195}Pt – ^{31}P -Kopplungskonstanten ebenso wie $^2J(\text{PP})$ mit 15 Hz im Bereich bekannter *cis*-konfigurierter Bisphosphanplatin(II)-Komplexe [17]. Im IR-Spektrum dieser Verbindung erscheinen zwei Absorptionen für $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$; die der

koordinierten Ether-Gruppierung zuzuordnende Bande ist um *ca.* 20 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tab. I) [8, 9].

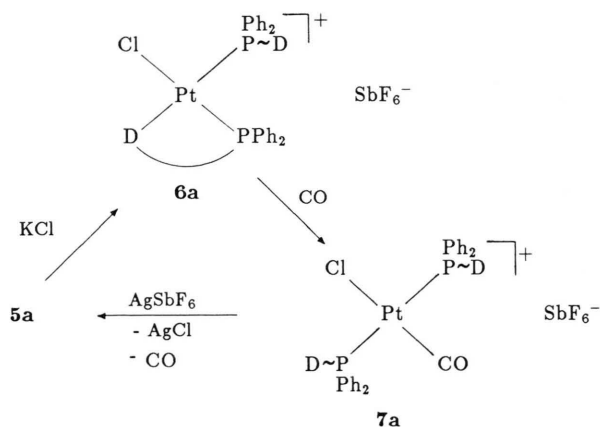
Läßt man auf eine Dichlormethan/Ethanol-Lösung von **6a** mehrere Stunden Kohlenmonoxid von 5 bar Druck einwirken, so öffnet sich schließlich auch die zweite Pt–O-Bindung. Dabei nimmt der Phosphor dieses (Ether-Phosphan)-Liganden die freigewordene Koordinationsstelle ein, so daß beide P,O-Liganden sich jetzt in *trans*-Stellung befinden. Das neu eintretende Kohlenmonoxid-Molekül in **7a** befindet sich dann in *trans*-Position zum Chlorliganden. Offensichtlich wird diese Anordnung durch den *trans*-Effekt bevorzugt.

7a zeigt im IR-Spektrum (fest/KBr) eine $\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorption bei 2010 cm^{-1} . Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (vgl. Tab. I) beobachtet man wegen der magnetisch äquivalenten P-Atome nur jeweils ein Signal für beide Diastereomere. Die antisymmetrische C_2O -Valenzschwingung (vgl. Tab. I) taucht im IR-Spektrum von **7a** als Bande bei 1042 cm^{-1} auf, die sich im Bereich einzähnig koordinierter (Ether-Phosphan)-Komplexe befindet (vgl. Verbindung **2a**).

Spaltet man aus **7a** mit Hilfe von AgSbF_6 Chlorid ab, so wird der Reaktionscyclus unter Rückbildung der Startverbindung **5a** geschlossen. Bei diesem Vorgang verliert **7a** Kohlenmonoxid, so daß zwei Pt–O-Bindungen geknüpft werden. **5a** nimmt auch bei höherem Druck kein CO auf.

Verantwortlich für die Labilität der Pt–CO-Bindung ist die geringe π -Rückbindungsfähigkeit von gefüllten d-Orbitalen des Platins in das π^* -Orbital von Kohlenmonoxid [18]. Aus der kurzweiligen Lage der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionen in den IR-Spektren von Kohlenmonoxid-Komplexen des Platins geht hervor, daß fast ausschließlich σ -Donor-Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Aus diesem Grund sind zweifach positiv geladene $\text{Pt}(\text{CO})_n$ -Komplexe nicht existent. Damit wird der unter CO-Verlust verlaufende Reaktionsschritt von **7a** nach **5a** verständlich.

Bemerkenswerterweise weist die Pt–O-Bindung in **5a**, **b** im Gegensatz zu vergleichbaren (Ether-Phosphan)-Ruthenium- [9] und -Rhodium-Komplexen [8] eine relativ hohe kinetische und thermodynamische Stabilität auf. **5a**, **b** zersetzen sich weit oberhalb 200°C unter Metallabscheidung. Der selektive Bruch einer Pt–O-Bindung durch Kohlenmonoxid benötigt bei Raumtemperatur mehrere Stunden, auch die Weiterreaktion von **6a** zu **7a** erfolgt nur unter energischeren Bedingungen. Gegenüber Olefi-



Schema 2.

nen verhalten sich **5a**, **b** bei Raumtemperatur indifferent. Erst oberhalb 150 °C lösen sich beide Pt–O-Bindungen unter Besetzung der freigewordenen Koordinationsstellen durch COD.

Weitere bereits bekannte Möglichkeiten der Öffnung von Platin-Sauerstoff-Bindungen bestehen in der Umsetzung von (Ether-Phosphan)-Chelatkomplexen mit stickstoffhaltigen Donatoren wie Pyridin und Bezonitril [13].

Setzt man **2a** unter einer Wasserstoffatmosphäre mit molaren Mengen NaBH₄ in Ethanol um, so erhält man den vom Typ her schon bekannten [19], farblosen, thermisch stabilen, in polaren organischen Solventien löslichen *trans*-Dihydridoplatin(II)-Komplex **4a** (vgl. Schema 1). Mit Chlorwasserstoff in Aceton ist die Reaktion reversibel.

Erhitzt man eine Lösung von **4a** in Dichlormethan, Ethanol oder THF, so erfolgt H₂-Abspaltung unter Reduktion zum Platin(0)-Komplex **3a**. Die dabei zur Verfügung gestellten Koordinationsstellen werden durch die O-Atome der beiden Ether-Phosphane besetzt. Zur gleichen Verbindung gelangt man auch direkt aus **2a**, wenn NaBH₄ im Überschuß verwendet wird oder durch Reduktion von **2a** mit Natriumamalgam. Ein alternativer Weg zu **3a** und den analogen Komplexen **3b**, **c** bietet sich in der Substitution von COD in Pt(COD)₂ durch **1a–c** in *n*-Hexan an.

Bei den Bischelatplatin(0)-Komplexen **3a–c** handelt es sich um gelbe, im festen Zustand mäßig luftempfindliche und in polaren organischen Solventien lösliche Verbindungen, die sich erst oberhalb 50 °C zersetzen. Ihre monomere Zusammensetzung wird durch ein FAB-Massenspektrum belegt. Daß es sich bei **3a–c** nicht um den Typus der bekannten, linear strukturierten 14-Elektronen-Bisphosphanplatin(0)-Komplexe handelt [20, 21], sondern Platin-Sauerstoff-Kontakte vorliegen, ergibt sich insbesondere aus den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (vgl. Tab. I). In für einen fünfgliedrigen Chelatring charakteristischer Weise ist das ³¹P-Signal gegenüber **1a–c** und **2a**, **b** erheblich tieffeldverschoben.

Überraschend ist auch hier die kinetische Stabilität der Pt–O-Bindungen in **3a–c**. Setzt man eine Lösung von **3a–c** einer Sauerstoffatmosphäre aus, so entstehen die entsprechenden (Ether-Phosphan)-Oxide [22]. Überschüssiges **1a–c** reagiert mit **3a–c** nicht zu den erwarteten Tris- oder Tetrakis(etherphosphan)platin(0)-Komplexen [23]. Dagegen setzen sich **3a–c** mit PMe₃ praktisch quantitativ zu

Pt(PMe₃)₄ um. Eine selektive Öffnung einer Platin-Sauerstoff-Bindung ist bisher nicht gelungen.

Experimentelles

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre. Lösungsmittel waren entwässert und schutzgasgesättigt; THF und Ether wurden jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert.

Fast-Atom-Bombardment- und Felddesorptions-Massenspektren: Varian MAT 711 A (Glycerin, 70 eV, 30 °C bzw. 8 kV, 50 °C). – IR- und FIR-Spektren: Bruker IFS 114c, Bruker IFS 48 und Beckman IR 12. – Raman-Spektrum: Raman-Laser-Spektrometer der Fa. Instruments SA, Modell U 1000 mit Nicolet-Rechner 1280 und Coherent Krypton Laser, Erregerlinie 647,1 nm. – ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz: 32,39 MHz; ext. Standard 85-proz. Phosphorsäure/D₂O). – ¹H-NMR-Spektrum: Bruker AC 80 (Meßfrequenz: 80,13 MHz). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer Modell 4000.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dichlorobis(ether-phosphan)platin(II)-Komplexe **2a**, **b**

a) Aus Cl₂Pt(COD) und **1a**, **b**: Zu einer Suspension von 250 mg (0,66 mmol) Cl₂Pt(COD) in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man innerhalb 1 h bei R.T. 1,32 mmol **1a** bzw. **1b** in 20 ml CH₂Cl₂ und rührt bis sich eine farblose Lösung bildet. Anschließend wird das Volumen der Reaktionsmischung im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und der Rückstand mit 50 ml Diethylether versetzt. Unter Rühren über Nacht bei 20 °C bildet sich eine Suspension. Die entsprechende farblose Platinverbindung **2a** bzw. **2b** wird abfiltriert (P4), mit je 5 ml Ethanol und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

b) Aus K₂PtCl₄ und **1a**, **b**: Zu einer Lösung von 180 mg (0,44 mmol) K₂PtCl₄ in einem Gemisch von 8 ml Wasser und 2 ml Ethanol tropft man innerhalb 2 h eine Lösung von 0,88 mmol **1a**, **b** in 10 ml Ethanol. Das Reaktionsgemisch wird nun 20 h bei R.T. gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag abscheidet. Die Solvensmenge wird im Vakuum auf ca. 2/3 ihres ursprünglichen Volumens reduziert. Anschließend wird filtriert (P4) und der Rückstand mit wenig Wasser, Ethanol sowie Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

1. *cis*-Dichlorobis(diphenyltetrahydrofuranylmethylphosphan-P)platin(II) (**2a**)

Methode a): Einwaage 361 mg (1,32 mmol) **1a**. Ausbeute 436 mg (81%). Schmp. 205 °C. – MS

(FD): $m/z = 805$ (M^+ , bez. auf ^{195}Pt). – Methode b): Einwaage 240 mg (0,88 mmol) **1a**. Ausbeute 300 mg (85%). Schmp. 207 °C. – FIR (fest/Polyethen, cm^{-1}): 311 st [$\nu_{\text{as}}(\text{PtCl}_2)$], 287 st [$\nu_{\text{s}}(\text{PtCl}_2)$].

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (806,72)

Ber. C 50,62 H 4,71 Cl 8,81 Pt 24,19,
nach a) Gef. C 50,89 H 4,93 Cl 8,93 Pt 23,55,
nach b) Gef. C 50,71 H 4,85 Cl 9,05 Pt 24,24.

2. *cis*-Dichlorobis(1,4-dioxanylmethyldiphenylphosphan-P)platin(II) (**2b**)

Methode a): Einwaage 125 mg (0,33 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{COD})$, 191 mg (0,66 mmol) **1b**. Ausbeute 207 mg (74%). Schmp. 212 °C. – MS (FD): 837 (M^+ , bez. auf ^{195}Pt). – Methode b): Einwaage 250 mg (0,88 mmol) **1b**. Ausbeute 290 mg (79%). Schmp. 210 °C. – FIR (fest/Polyethen, cm^{-1}): 319 st [$\nu_{\text{as}}(\text{PtCl}_2)$], 281 st [$\nu_{\text{s}}(\text{PtCl}_2)$].

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (838,69)

Ber. C 48,71 H 4,57 Cl 8,52 Pt 23,27,
nach a) Gef. C 48,59 H 4,67 Cl 8,57 Pt 22,78,
nach b) Gef. C 48,86 H 4,62 Cl 8,33 Pt 23,02.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bischelatplatin(II)-Komplexe **5a**, **b**

Zu einer Suspension von 1,12 mmol **2a** bzw. **2b** in 50 ml THF oder derselben Menge Ethanol tropft man innerhalb 1/2 h 860 mg (2,5 mmol) AgSbF_6 gelöst in 15 ml des gleichen Lösungsmittels. Man rührt die Mischung bei R.T. 2 h und filtriert (P4-Fritte mit 3 cm Seesand überschichtet) von AgCl ab. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 50 ml Ether aufgenommen und die dabei entstehende farblose Suspension 3 h gerührt. Das abfiltrierte (P4) Produkt **5a** bzw. **5b** wäscht man zweimal mit 5 ml Ether und trocknet es im Hochvakuum.

3. *cis*-Bis(diphenyltetrahydrofuranylmethylphosphan-O,P)platin(II)-hexafluoroantimonat(V) (**5a**)

Einwaage 900 mg (1,12 mmol) **2a**. Ausbeute 800 mg (59%). Schmp. 235 °C. – IR (fest/KBr, cm^{-1}): 652 sst [$\nu(\text{SbF}_6)$]. – MS (FD): $m/z = 971$ ($M - \text{SbF}_6$, bez. auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtSb}_2$ (1207,36)

Ber. C 33,80 H 3,15 F 18,89,
Gef. C 33,50 H 3,15 F 18,57.

4. *cis*-Bis(1,4-dioxanylmethyldiphenylphosphan-O,P)platin(II)-hexafluoroantimonat(V) (**5b**)

Einwaage 940 mg (1,12 mmol) **2b**. Ausbeute 720 mg (52%). Schmp. 245 °C. – IR (fest/KBr,

cm^{-1}): 659 sst [$\nu(\text{SbF}_6)$]. – MS (FAB): $m/z = 1002$ (20%, $M - \text{SbF}_6$, bez. auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{O}_4\text{P}_2\text{PtSb}_2$ (1239,36)

Ber. C 32,92 H 3,10 F 18,40,
Gef. C 33,44 H 3,54 F 18,74.

5. *cis*-Chlorobis(diphenyltetrahydrofuranylmethylphosphan-P;O,P)platin(II)-hexafluoroantimonat(V) (**6a**)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,16 mmol) **5a** in 10 ml CH_2Cl_2 und 3 ml Ethanol gibt man 120 mg (1,60 mmol) KCl und rührt 15 h. Die Vollständigkeit der Reaktion überprüft man $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch. Anschließend wird vom überschüssigen KCl abfiltriert (P4), das Volumen im Vakuum auf ca. 2 ml reduziert, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Unter Rühren werden 10 ml Diethylether zugegeben. Das ausgefallene, farblose Produkt wird abfiltriert (P4), mit 5 ml Ether nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 105 mg (65%). Schmp. 137 °C. – IR (fest/KBr, cm^{-1}): 659 sst [$\nu(\text{SbF}_6)$]. – FIR (fest/Polyethen, cm^{-1}): 290 st [$\nu(\text{PtCl})$]. – MS (FD): $m/z = 770$ ($M - \text{SbF}_6$, bez. auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{PtSb}$ (1006,98)

Ber. C 40,52 H 3,80 Cl 3,52 F 11,32,
Gef. C 40,33 H 3,94 Cl 3,71 F 10,89.

6. *trans*-Carbonylchlorobis(diphenyltetrahydrofuranylmethylphosphan-P)platin(II)-hexafluoroantimonat(V) (**7a**)

Auf eine Lösung von 90 mg (0,09 mmol) **6a** in 5 ml CH_2Cl_2 und 1 ml Ethanol wird in einem dickwandigen Schlenkrohr ein Überdruck von 5 bar CO aufgepreßt. Anschließend rührt man 20 h bei diesem Druck. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das farblose Produkt analysenrein und praktisch quantitativ anfällt. Ausbeute 93 mg (100%). Schmp. 148 °C. – IR (fest/KBr, cm^{-1}): 2110 sst [$\nu(\text{CO})$], 658 st [$\nu(\text{SbF}_6)$]. – FIR (fest/Polyethen, cm^{-1}): 289 st [$\nu(\text{PtCl})$]. – MS (FD): $m/z = 798$ ($M - \text{SbF}_6$, bez. auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{PtSb}$ (1034,90)

Ber. C 40,61 H 3,67 Cl 3,43 F 11,02,
Gef. C 40,87 H 3,78 Cl 3,61 F 10,57.

7. Umsetzung von **7a** mit AgSbF_6 zu **5a**

Zu einer Lösung von 40 mg (0,04 mmol) **7a** in 5 ml Ethanol gibt man eine Lösung von 14 mg (0,04 mmol) AgSbF_6 in 2 ml Ethanol. Man zentrifugiert von AgCl ab und untersucht die Reaktionsmi-

schung $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -40°C): $\delta = 16,5$ ($^1J_{\text{PtP}} = 4010$ Hz).

8. *trans-Dihydridobis(diphenyltetrahydrofuran-yl-methylphosphan-P)platin(II) (4a)*

Eine Suspension von 200 mg (0,24 mmol) **2a** in 10 ml Ethanol wird H_2 -gesättigt. Unter Rühren fügt man bei R.T. 10 mg (0,24 mmol) NaBH_4 hinzu, wobei eine schwache Gelbfärbung auftritt, welche nach ca. 5 min wieder verschwindet. Die Weiterreaktion nach **3a** unterbricht man mit 2 ml Argon-gesättigtem Wasser. Hierbei scheidet sich farbloses **4a** ab. **4a** wird abfiltriert (P4) und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 90 mg (51%). Schmp. 152°C . – IR (fest/KBr, cm^{-1}): 2233 st [$\nu_{\text{as}}(\text{PtH}_2)$]. – Raman (Festkörper, 25°C , cm^{-1}): 2240 m [$\nu_{\text{s}}(\text{PtH}_2)$]. – MS (FAB): $m/z = 737$ (100%, M^+ , bez. auf ^{195}Pt). – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -16,3$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 13$ Hz; dt, $^1J_{\text{PtH}} = 1220$, $^2J_{\text{PH}} = 13$ Hz, 2 H, PtH_2).

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (737,85)

Ber. C 55,36 H 5,47 Pt 26,46,

Gef. C 55,21 H 5,30 Pt 25,98.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis(ether-phosphan)platin(0)-Komplexe **3a–c**

a) Aus $\text{Pt}(\text{COD})_2$ und **1a–c**: Zu einer Suspension von 160 mg (0,40 mmol) $\text{Pt}(\text{COD})_2$ in 20 ml *n*-Hexan tropft man innerhalb 1 h eine Lösung von 0,80 mmol **1a–c** in 15 ml *n*-Hexan, wobei sich ein gelber Niederschlag aus einer gelbroten Lösung abscheidet. Anschließend wird das Volumen im Vakuum auf ca. 1/3 reduziert und zur Vervollständigung der Fällung die Reaktionsmischung mehrere h auf -30°C gekühlt. Man filtriert (P4) **3a–c**, wäscht mit wenig kaltem *n*-Hexan und trocknet im Hochvakuum.

b) Aus **2a** mit NaBH_4 : Unter Rühren fügt man zu einer Suspension von 100 mg (0,12 mmol) **2a** in 10 ml Ethanol innerhalb 1/2 h portionsweise 50 mg (1,2 mmol) NaBH_4 . Anschließend wird 2 h bei 25°C gerührt, wobei eine Braunfärbung der Reaktionsmischung auftritt. Durch Zugabe von 10 ml Wasser scheidet sich **3a** als gelber Festkörper aus der Lösung

ab. Das Produkt wird abfiltriert (P4), mehrmals mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

9. *Bis(diphenyltetrahydrofuran-ylmethylphosphan-O,P)platin(0) (3a)*

Methode a): Einwaage 215 mg (0,80 mmol) **1a**. Ausbeute 218 mg (74%). Schmp. 68°C . – MS (FAB): $m/z = 735$ (100%, M^+ , bez. auf ^{195}Pt). – Methode b): Einwaage 100 mg (0,12 mmol) **2a**. Ausbeute 55 mg (62%). Schmp. 67°C . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -40°C): $\delta = 35,7$ ($^1J_{\text{PtP}} = 4400$ Hz).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (735,76)

Ber. C 55,51 H 5,17 Pt 26,53,

nach a) Gef. C 55,01 H 5,06 Pt 26,38,

nach b) Gef. C 55,04 H 5,06 Pt 26,42.

10. *Bis(1,4-dioxanylmethyldiphenylphosphan-O,P)platin(0) (3b)*

Methode a): Einwaage 230 mg (0,80 mmol) **1b**. Ausbeute 202 mg (66%). Schmp. 65°C . – MS (FAB): $m/z = 767$ (100%, M^+ , bez. auf ^{194}Pt).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (767,76)

Ber. C 53,22 H 5,00 Pt 25,42,

Gef. C 52,87 H 5,40 Pt 24,91.

11. *Bis(methoxyethyldiphenylphosphan-O,P)platin(0) (3c)*

Methode a): Einwaage 195 mg (0,80 mmol) **1c**. Ausbeute 158 mg (58%). Schmp. 52°C . – MS (FAB): $m/z = 682$ (100%, M^+ , bez. auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (683,67)

Ber. C 52,71 H 4,98 Pt 28,55,

Gef. C 52,01 H 5,06 Pt 28,29.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) und der Wacker-Chemie GmbH für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der Degussa sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien ebenfalls zu Dank verbunden.

- [1] XX. Mitt.: E. Lindner, A. Bader, H. Bräunling und R. Jira, J. Mol. Catal., im Erscheinen.
[2] P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn, Kontakte (Merck), Heft 2, 3 (1982).
[3] P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn, Kontakte (Merck), Heft 3, 33 (1982).
[4] T. Bartik, P. Heimbach und H. Schenkluhn, Kontakte (Merck), Heft 1, 16 (1983).

- [5] T. Bartik, P. Heimbach, P. Ndalut, H.-G. Preis, H. Schenkluhn und H. Sturm, Kontakte (Merck), Heft 2, 14 (1983).
[6] E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, J. Organomet. Chem. **335**, 59 (1987).
[7] E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, Z. Naturforsch. **42b**, 1527 (1987).

- [8] E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.* **121**, 829 (1988).
- [9] E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert und P. Wegner, *Chem. Ber.* **120**, 1621 (1987).
- [10] R. Johnstone und A. Wilby, *Chem. Rev.* **85**, 129 (1985).
- [11] C. Moulton und B. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 299.
- [12] N. Alcock, A. Platt und P. Pringle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2273.
- [13] G. K. Anderson und R. Kumar, *Inorg. Chem.* **23**, 4064 (1984).
- [14] G. Booth, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **6**, 1 (1964).
- [15] P. Garrou, *Chem. Rev.* **229**, 81 (1981).
- [16] E. Lindner und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **229**, C47 (1986).
- [17] T. Appleton, H. Clark und L. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **10**, 335 (1973).
- [18] F. Calderazzo und D. Dell'Amico, *Pure Appl. Chem.* **58**, 561 (1986).
- [19] D. Packett, C. Jensen, R. Cowan, C. Strouse und W. Trogler, *Inorg. Chem.* **24**, 200 (1980).
- [20] J. Fornies, M. Green, J. Spencer und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1006.
- [21] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto und N. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5850 (1976).
- [22] E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.* **312**, C37 (1986).
- [23] L. Malatesta und C. Cariello, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2323.