

NOTIZEN

Bequeme Synthese von *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethanplatin(II)-acetylid

Convenient Synthesis of *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane-platinum(II)-acetylides

Angelika Sebald und Bernd Wrackmeyer*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **38b**, 1156–1158 (1983); eingegangen am 3. Juni 1983

Platin(II)-acetylides, Synthesis, NMR Spectra

The title compounds (**1**) are obtained in quantitative yield from the reaction between dppePtCl_2 (**2**) and alkynyl stannanes $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ (**3**) or $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2$ (**4**) in boiling tetrahydrofuran. The complexes **1** have been characterised by multinuclear NMR (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt).

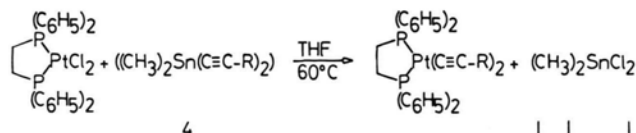
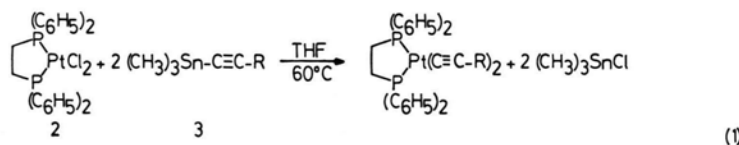
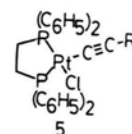
Platin(II)-acetylde sind attraktive Ausgangsmaterialien für die metallorganische Synthese. Da die *trans*-Bis(trialkylphosphin)-platin(II)-acetylde in guter Ausbeute leicht zugänglich sind [1, 2], konnte das synthetische Potential dieser Verbindungen kürzlich durch verschiedene Reaktionen am Metall [3, 4] und/oder an der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung [5] demonstriert werden. Die *cis*-Bis(trialkylphosphin)-platin(II)-acetylde sind nach dem gleichen Verfahren erhältlich [1, 2], doch ist ihre Stabilität in Lösung nur gering [2]. Zwar gelingt die Cu(I)-katalysierte Kopplung von Platin(II)-chloriden mit

terminalen Alkinen [1] beim Einsatz von Bis-(phosphino)chelate-Liganden, doch ist die Reinigung der Produkte äußerst problematisch: Bei der Säulenchromatographie unter Verwendung üblicher Füllmittel (Al_2O_3 neutral, Kieselgel) können die Produkte auch mit verschiedensten Lösungsmitteln (Essigester, THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3) nicht mehr gut eluiert werden; ebenso scheitert die Reinigung durch Umkristallisieren an der ähnlichen Löslichkeit von Produkten und Nebenprodukten. Die Umsetzung der Platin(II)-halogenide mit Natrium-acetyliden in NH_3 fl. [6] ist mühsam und führt bei kleinen Ansätzen nur unter großen Verlusten zu halogenidfreien Produkten.

Da bekannt war, daß *cis*- $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ unter Austausch eines Halogens gegen die $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe reagiert [7], erschien die Reaktion nach Gl. (1) für die Synthese von *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-platin(II)-acetyliden (**1**) aussichtsreich.

Die Umsetzung verläuft quantitativ, schneller mit **4** als mit **3**, und die Produkte **1** können aus der eingeeengten THF-Lösung mit Hexan vollständig ausgefällt werden. Da die Verbindungen **2** [8] und **3** bzw. **4** [9, 10] in hohen Ausbeuten zugänglich sind – mit verschiedenen Resten R in **3**, **4** – bietet die Reaktion nach Gl. (1) einen bequemen Weg zu den Komplexen **1**.

Verbindungen des Typs **5** bei 1:1 Umsatz von **2** und **3** erhielten wir nicht. Es entsteht eine Mischung von **1** und **2**.



	a	b	c	d
R	H	CH_3	C_6H_5	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

* Sonderdruckanforderungen an Dr. B. Wrackmeyer.

Tab. I. NMR-Parameter^a der *cis*-Platin(II)-acetylide **1a-d**, **6b**, **7b**.

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{Pt}-\underline{\text{C}}\equiv)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{Pt}-\text{C}\equiv\underline{\text{C}})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{R})$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{195}\text{Pt}$
1a^b	99,2 (1118,4) [143,6; 15,0] $^2J(^{13}\text{C}\equiv\text{C}-^1\text{H}) = 40,4$	97,0 (309,5) [32,2; 1,3] $^1J(\equiv^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 229,0$		41,1 ^c (2272)	—410,4
1b^d	91,2 (1131,2) [148,6; 15,3]	105,3 (314,0) [36,4; 1,0]	6,13 (23,6)	40,2 (2259)	—388,8
1e	107,0 (1137,3) [146,1; 15,5]	111,8 (307,8) [34,4; 1,3]	C _i 128,5 (25,8) C _o 131,4 C _m 128,0 C _p 126,7	41,8 (2266)	—381,0
1d^e	126,1 (1073,6) [134,6; 15,0]	116,0 (267,7) [28,5; -]	0,9 (3,5) $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}) = 55,0$	40,9 (2212)	—360,8
6b^f				26,0 (2172)	
7b^f				—55,9 (1925)	

^a Gesättigte Lösungen in CD₂Cl₂; $\delta^{13}\text{C}$ bzgl. ext. TMS ($\delta^{13}\text{C}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53,8$), $\delta^{31}\text{P}$ bzgl. ext. 85% H₃PO₄, $\delta^{195}\text{Pt}$ bzgl. $\Xi^{195}\text{Pt} = 21,4$ MHz; in () die Kopplungskonstanten $J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ bzw. $J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$, und in [] die Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$;

^b $\delta^1\text{H}$ (bzgl. int. TMS): $\equiv\text{C}-\text{H}$ 2,37, $^3J(^{195}\text{Pt}^1\text{H}) = 48,8$ Hz, $\Sigma^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 3,9$ Hz; CH₂ 2,32 (m); C₆H₅ 7,40 (m) und 7,88 (m);

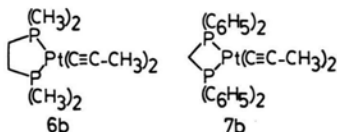
^c $^2J(^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ (aus den ¹³C-Satelliten im ³¹P-NMR-Spektrum): 7,9 Hz;

^d $\delta^1\text{H}$: 2,35, $^4J(^{195}\text{Pt}^1\text{H}) = 21,2$ Hz; CH₂ 1,84 (m); C₆H₅ 7,42 (m) und 7,91 (m);

^e $\delta^{29}\text{Si} = 23,8$, $^3J(^{195}\text{Pt}^{29}\text{Si}) = 27,0$ Hz, $\Sigma^4J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 2,0$ Hz ($\delta^{29}\text{Si}$ bzgl. ext. TMS);

^f auf Grund der geringen Löslichkeit wurden keine ¹³C- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren aufgenommen.

Andere Substituenten am Phosphor nehmen keinen entscheidenden Einfluß, da sich analog zu **1** beispielsweise auch die Komplexe **6b**, **7b** gewinnen lassen.



Die NMR-Daten der *cis*-Platin(II)-acetylide sind in Tab. I zusammengestellt. Chemische Verschiebungen ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{31}\text{P}$, $\delta^{195}\text{Pt}$) und Kopplungskonstanten ($J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$, $J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$) entsprechen den Befunden für die *cis*-Bis(trialkylphosphin)-platin(II)-acetylide [2]. Die Parameter belegen schlüssig die Konstitution und Zusammensetzung der Verbindungen **1**. Von den Verbindungen **6b**, **7b** wurden auf Grund der geringen Löslichkeit nur ³¹P-NMR-Spektren aufgenommen.

Experimentelles

Die Durchführung der Versuche und die Handhabung der Substanzen erfolgte unter N₂-Atmosphäre. Lösungsmittel wurden über Kalium destil-

liert. Die Platin(II)-chloride [8, 11] und die Alkynylstannane [9, 10] wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften dargestellt. NMR-Spektren: Bruker WP 200.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung von cis-[(CH₂)_n(PR')₂Pt(C≡C-R)₂]
1a-d ($n = 2$, R' = C₆H₅), **6b** ($n = 2$, R' = R = CH₃), **7b** ($n = 1$, R' = C₆H₅, R = CH₃)

Zu 1,5 mmol **2** in 80 ml THF wird die entsprechende Menge **3** bzw. **4** in etwa 10-proz. Überschuß gegeben (auch ein größerer Überschuß stört die Reaktion nicht). Das Gemisch wird 12 h (**3**), bzw. 4 h (**4**) zum Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht für **1a-d** eine klare gelbe Lösung, die im Vakuum bis zur beginnenden Trübung eingeengt wird. Nach Zugabe von etwa 50 ml Hexan oder Pentan wird die Mischung im Eisbad gekühlt. Der Niederschlag wird in der Kälte abgefrittet, mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Für **6b**, **7b** entsteht keine klare Reaktionslösung, die Aufarbeitung erfolgt analog.

Die Eigenschaften von **1a-c** entsprechen den in [6] beschriebenen; **1d**: Schmp. 230–236 °C (Zers.), IR (CH₂Cl₂) $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2045, 2054$ cm⁻¹.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Der Degussa AG sind wir für die Leihgabe von Platinchlorid zu Dank verpflichtet.

- [1] K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toshima, S. Takahashi und N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **145**, 101 (1978).
- [2] A. Sebald, B. Wrackmeyer und W. Beck, *Z. Naturforsch.* **38b**, 45 (1983).
- [3] J. Geisenberger, U. Nagel, A. Sebald und W. Beck, *Chem. Ber.* **116**, 911 (1983).
- [4] A. Sebald und B. Wrackmeyer, in Vorbereitung.
- [5] A. Sebald und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 309.
- [6] R. Nast, J. Voß und R. Kramolowsky, *Chem. Ber.* **108**, 1511 (1975).
- [7] C. J. Cardin, D. J. Cardin und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 767.
- [8] T. G. Appleton, M. A. Bennett und J. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 439.
- [9] W. E. Davidsohn und M. C. Henry, *Chem. Rev.* **67**, 73 (1967).
- [10] B. Wrackmeyer, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.* **6**, 75 (1982).
- [11] J. Bailey, M. J. Church und M. J. Mays, *J. Coord. Chem.* **3**, 63 (1973).