

Diss ETH 6439

D I E H E R S T E L L U N G U N D R E A K T I V I T Ä T  
V O N P L A T I N - H Y D R I D V E R B I N D U N G E N

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZUERICH

vorgelegt von

GUSTAV BRACHER

dipl. Chem. ETH

geboren am 16. November 1949

von Wynigen (Kt. Bern)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. L.M. Venanzi, Referent

Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

Teile dieser Arbeit wurden in den umstehend aufgeführten Artikeln publiziert.

1. Aethylen-Einschiebung in einen Platin(II)-Hydrid-Komplex eines *trans*-überbrückenden Liganden.  
Angew. Chem. 87, 547 (1975).
2. Ein neuer kationischer, monohydrido-verbrückter zweikerniger Dihydridoplating(II)-Komplex  
Angew. Chem. 90, 826 (1978).
3. Ein neuer kationischer zweikerniger Trihydridoplating-Komplex mit einem tetra- und einem pentakoordinierten Platingatom.  
Angew. Chem. 91, 169 (1979).
4. Transition Metal Complexes with the Bidentate Ligand 2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthrene (I). Preparation and Spectroscopic Properties of *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(I)] and *trans*- and *cis*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)(I)]BF<sub>4</sub> and Crystal and Molecular Structure of *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(I)].CHCl<sub>3</sub>.  
Helv. Chim. Acta, zur Veröffentlichung in Vorbereitung.

Meinem geschätzten Lehrer

H e r r n P r o f . D r . L . M . V e n a n z i

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, möchte ich herzlich für die vielen wertvollen und anregenden Gespräche danken, sowie für die äusserst grosszügige Freiheit, die er mir im Rahmen meiner Doktorarbeit gewährt hat.

H e r r n P r o f . D r . W . S c h n e i d e r

möchte ich vielmals für das Korreferat danken.

Ebenfalls möchte ich

H e r r n D r . D . M . G r o v e

für die schöne Zeit danken, während der wir zusammenarbeiten konnten, jeden andern aktivierend und so einige wesentliche Erfolge erzielen konnten, die die vorliegende Arbeit entscheidend geprägt haben.

Für das Messen von NMR-Spektren und das gemeinsame Erarbeiten von spektroskopischen Problemen möchte ich meinen Arbeitskollegen meinen besten Dank aussprechen, insbesondere

H e r r n D r . G . B a l i m a n n ,

H e r r n F . B a n g e r t e r ,

H e r r n A . E u g s t e r ,

H e r r n R . W . K u n z ,

H e r r n D r . P . S . P r e g o s i n .

Meiner lieben Frau

Margit

Meinen Kindern

Jon

Lea

Per

## I N H A L T

EINFUEHRUNG	1
1. Einleitung	1
2. Eine neue Klasse von dihydrid-verbrückten zweikernigen Platin-Komplexen	3
3. Grundsätze	7
TEIL I	
1. Einkernige Platin-Hydrid-Verbindungen mit dem bidentaten Liganden PP	9
1.1. Einleitung	9
1.2.1. [ PtHCl(PP) ] (1 <sup>A</sup> )	10
1.2.2. [ PtHJ(PP) ] (2 <sup>A</sup> )	12
1.2.3. [ PtH(NO <sub>3</sub> )(PP) ] (3 <sup>A</sup> )	12
1.2.4. [ PtH(Lsm.)(PP) ]BF <sub>4</sub> (4 <sup>A</sup> ,5 <sup>A</sup> ,6 <sup>A</sup> )	13
1.2.5. [ PtH(CO)(PP) ]BF <sub>4</sub> (8 <sup>A</sup> )	14
1.3. Physikalische Eigenschaften	14
1.3.1. Einleitung	14
1.3.2. [ PtHCl(PP) ] (1 <sup>A</sup> )	16
1.3.2.1. IR	16
1.3.2.2. <sup>1</sup> H-NMR	16
1.3.2.3. <sup>31</sup> P-NMR	20
1.3.2.4. Massenspektrum	20
1.3.2.5. Röntgenstruktur	24
1.3.3. Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften von Platin-Hydrid-Verbindungen	28
2. NMR-Spektroskopische Untersuchungen von Platin-Trisphosphin-Hydrid-Komplexen : [ PtHP <sub>1</sub> P <sub>2</sub> P <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	32
2.1. [ PtH(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	32
2.2. [ PtH(PPh <sub>3</sub> )(PP) ] <sup>+</sup>	38
3. Einkernige Platin-Dihydrid-Verbindungen	42
3.1. Einleitung	42
3.2. <i>trans</i> -[ PtH <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (11 <sup>E</sup> )	43
3.3. " <i>trans</i> -[ PtH <sub>2</sub> (PP) ]"	45

4. Einkernige Platin-Hydrid-Alkyl(Aryl)-Verbindungen	46
4.1. Einleitung	46
4.2. $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ ( $14^{\text{E}}$ )	48
4.3. $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$ ( $13^{\text{E}}$ )	51
5. Zweikernige monohydrid-verbrückte Platin-Verbindungen	53
5.1. Einleitung	53
5.2. $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$ ( $16^{\text{E}}$ )	54
5.2.1. Herstellung, Mechanismus	54
5.2.2. NMR Charakteristika von zweikernigen Platin-Verbindungen	56
5.2.3. Charakterisierung von $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$ ( $16^{\text{E}}$ )	62
5.2.3.1. $^{31}\text{P}$ -NMR	62
5.2.3.2. $^1\text{H}$ -NMR	62
5.2.3.3. $^{195}\text{Pt}$ -NMR	70
5.2.3.4. $^{13}\text{C}$ -NMR	70
5.2.4. Strukturbestimmungen von mehrkernigen Metall-Hydrid-Verbindungen, die eine M-H-M Brücke enthalten	74
5.2.4.1. Die Röntgenstruktur von $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]\text{BPh}_4$	74
5.2.4.2. Die M-H-M Bindung	77
5.2.5. Die Reaktivität von $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$ ( $16^{\text{E}}$ )	82
5.3. $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)_4]^+$ ( $17^{\text{E}}$ )	84
5.4. $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\mu\text{-H})(\text{PEt}_3)_4]^+$ ( $18^{\text{E}}$ )	86
6. Zweikernige dihydrid-verbrückte Platin-Verbindungen	88
6.1. Einleitung	88
6.2. $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{PR}_3)_4]\text{BF}_4$	90
6.3. $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})_2(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$ ( $19^{\text{E}}$ )	95
6.4. Mechanismus	96

## TEIL II

1. Die Einschleibsreaktion mit nichtaktivierten Olefinen	99
1.1. Einleitung	99
1.2. Die Aethylen-Einschiebung in Platin-Hydrid-Verbindungen mit dem zweizähligen Liganden PP	104
1.2.1. Reaktivität	104
1.2.2. Die Charakterisierung der Platin-PP-Aethyl-Verbindungen	108
2. Die Einschleibsreaktion mit Olefinen, die elektronenanziehende Substituenten enthalten	113
2.1. Einführung	113

2.2. Die Einschleibsungsreaktion mit Methylacrylat	119
2.2.1. Neue Platin-Alkyl-Komplexe mit Methylacrylat	119
2.2.2. $^{31}\text{P}$ -NMR	120
2.2.3. $^1\text{H}$ -NMR	124
2.2.4. Die Reaktivität von <i>trans</i> -[ PtH(CH <sub>3</sub> CN) (L) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> mit Methylacrylat	124
2.2.5. Die Charakterisierung von [ Pt(O) (CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub> ) (PP) ]	129
2.2.6. Die Reaktivität von <i>cis</i> -[ Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> ) (PP) ]BF <sub>4</sub>	130
2.2.7. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Einschleibsung von Methylacrylat in <i>trans</i> -[ PtH(NO <sub>3</sub> ) (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	133
2.2.8. Schlussfolgerung	136
3. Die Einschleibsungsreaktion mit Cycloocta-1,5-dien	136
3.1. Die Einschleibsungsreaktion ausgehend von <i>trans</i> -[ PtH(NO <sub>3</sub> ) (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	137
3.2. Die Einschleibsungsreaktion ausgehend von <i>trans</i> -[ PtH(ac) (PP) ]BF <sub>4</sub>	141
3.3. Reaktionsmechanismus	
4. Sterische Betrachtungen von Komplexen mit dem bidentaten Liganden PP	144
4.1. Einführung	144
4.2. Die Kristallstruktur von <i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (PP) ]	145
4.3. $^1\text{H}$ -NMR Untersuchungen von <i>cis</i> -Metall-PP-Komplexen	152
TEIL III EXPERIMENTELLER TEIL	
1. Die verbesserte PP-Synthese	160
2. Arbeitsvorschriften von ausgewählten Metall-Komplexen	168
3. Allgemeine Bemerkungen	176
LITERATURVERZEICHNIS	179
ANHANG	
A. Substanzenverzeichnis	185
B. Zusammenfassung	190
C. Abstract	192
D. Lebenslauf	193

## ABKUERZUNGEN

Me	Methyl
Et	Aethyl
Prop	Propyl
But	Butyl
Ph	Phenyl
Cy	Cyclohexyl
Bz	Benzyll
cp	Cyclopentadienyl
Lsm.	Lösungsmittel
MeOH	Methylalkohol
EtOH	Aethylalkohol
ac	Aceton
THF	Tetrahydrofuran
COD	Cycloocta-1,5-dien
CHD	Cyclohexa-1,4-dien
DMA	Dimethylacetylendicarboxylat
PP	2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppe	Bis(diphenylphosphino)äthan
dien	Diäthylentriamin
[...X] <sup>(+)</sup>	falls X ein anionischer Ligand ist, so ist der entsprechende Komplex ungeladen, falls X ein ungeladener Ligand ist, so ist der entsprechende Komplex einmal positiv geladen.
"Me-PP"	2,11-Bis(dimethylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren
"Et-PP"	2,11-Bis(diäthylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren



## E I N F U E H R U N G

### 1. Einleitung

Die Forschung der Chemie der Uebergangsmetall-Hydrid-Verbindungen ist in den letzten Jahren enorm vorangetrieben worden. Kovalente Metall-Hydrid-Komplexe sind in homogen katalysierte Reaktionen verwickelt, ternäre Metall-Hydride werden sehr eingehend als potentielle Wasserstoff-Speicher erforscht, und Cluster-Hydrid-Verbindungen sind gute Modell-Verbindungen für ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen zwischen molekularem Wasserstoff und Metallen. Neue kristallografische Methoden ermöglichen genauere Strukturanalysen, so dass auch Hydrid-H-Atomlagen bestimmt werden konnten, und zudem sind neue Metall-Hydrid-Bindungen entdeckt worden.

(frei übersetzt nach *Bau*<sup>1)</sup>)

Die Geschichte der Uebergangsmetall-Hydride<sup>2-5</sup> beginnt im Jahre 1931 mit der Veröffentlichung der Verbindung  $[FeH_2(CO)_4]$ . Mit Hilfe von Elektronenbeugungsexperimenten wurden 1939 die Verbindungen  $[CoH(CO)_4](g)$  und  $[FeH_2(CO)_4](g)$  untersucht und den beiden Verbindungen eine genau tetraedrische Geometrie zugeordnet. Die Hydrid-H-Atome hatten also scheinbar keinen Einfluss auf die Geometrie der Komplexe, und man glaubte, dass sie am O einer CO-Gruppe gebunden waren. Im Jahre 1942 vermutete *Hieber*, dass die H-Atome der beiden Verbindungen als Protonen im Metallkern (Pseudonickel) eingebaut waren. Im Jahre 1955 gelang es *Wilkinson* erstmals, die Resonanz des Hydrid-H-Atoms der Verbindung  $[ReH(cp)_2]$  im NMR zu beobachten. Ein Jahr später konnte *Edgell* der Verbindung  $[CoH(CO)_4]$  im IR die Metall-Hydrid-Streckfrequenz  $\nu_{M-H}$  zuordnen. Wiederum ein Jahr später gelang es *Chatt* und *Shaw*, erstmals eine Platin-Hydrid-Verbindung (*trans*- $[PtHCl(PEt_3)_2]$ ) in reinem Zustand herzustellen. Die Verbindung konnte durch Destillation gereinigt werden und war zum grossen Erstaunen nicht luftempfindlich. Im Jahre 1960 wurde die erste Röntgenstrukturanalyse einer Uebergangsmetall-Hydrid-Verbindung (*trans*- $[PtHBr(PEt_3)_2]$ ) durchgeführt, wo man annahm, dass das Hydrid-H-Atom, das nicht lokalisiert werden konnte, die vierte nichtbesetzte Koordinationsstelle einnimmt. Nach der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung  $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$  im Jahre 1963, wo erstmals die Lage des Hydrid-H-Atoms bestimmt worden ist,

wusste man, dass das Hydrid sich in sterischer Hinsicht nicht von den andern Liganden der Uebergangsmetall-Komplexe unterscheidet. Ein Jahr später erfolgte die erste Neutronenbeugungs-Untersuchung, wo die Struktur der Verbindung  $K_2[ReH_9]$  ermittelt wurde. Die gleiche Verbindung wurde anfänglich als  $KRe \cdot 4H_2O$ , dann als  $K[ReH_4] \cdot 2H_2O$  und  $K_2[ReH_8]$  beschrieben.

Heute sind mit ein paar wenigen Ausnahmen für praktisch sämtliche Metalle der Uebergangsmetallreihe eine umfangreiche Anzahl von Hydrid-Verbindungen hergestellt worden, wo das Hydrid nicht nur als endständiger Ligand, sondern auch als Brückenligand auftreten kann.

Die Entwicklung der Chemie der Platin-Hydrid-Verbindungen im speziellen verlief ebenfalls sehr rasch seit der entscheidenden Entdeckung von *trans*- $[PtHCl(PEt_3)_2]$ , da man viele stabile Verbindungen isolieren konnte, die als Modell-Verbindungen für ein besseres Verständnis von homogen katalytischen Zyklen eingesetzt werden können. Der wichtigste und auch weitgehend best untersuchte Verbindungstyp ist *trans*- $[PtHXL_2]^{(+)}$ . Entsprechende *cis*-Komplexe sind nur mit *cis*-verbrückenden zweizähligen Liganden beobachtet worden. Im weiteren sind eine Reihe von sechsfach koordinierten Platin(IV)-Verbindungen  $[PtH_2X_2L_2]$  und  $[PtHX_3L_2]$  bekannt. Die Verwendung von grossen, starren Liganden L stabilisierte eine Reihe von neuartigen Platin-Hydrid-Komplexen, wie Dihydride  $[PtH_2L_2]$ , Hydrido-Alkyl-Verbindungen  $[PtHRL_2]$ , mehrkernige hydridverbrückte Verbindungen " $[Pt(\mu-H)_xPt]$ " und Komplexe mit ungewöhnlichen Koordinationszahlen  $[PtHL_2]^+$  und  $[PtHL_4]^+$ .

Die Einführung in die vorliegende Abhandlung soll anhand einer unabhängigen Forschungsarbeit aus der Gruppe von Stone erfolgen<sup>1</sup>. Die den Arbeiten von Stone zugrunde liegende Thematik und Problematik kann in den wichtigsten Punkten ebenfalls für die vorliegende Arbeit übertragen werden. Es handelt sich zudem um ein repräsentatives Beispiel für den heutigen Stand der Forschung in der Uebergangsmetall-Hydrid-Chemie in Richtung der homogenen Katalyse.

## 2. Eine neue Klasse von dihydrid-verbrückten zweikernigen Platin-Komplexen <sup>1</sup>

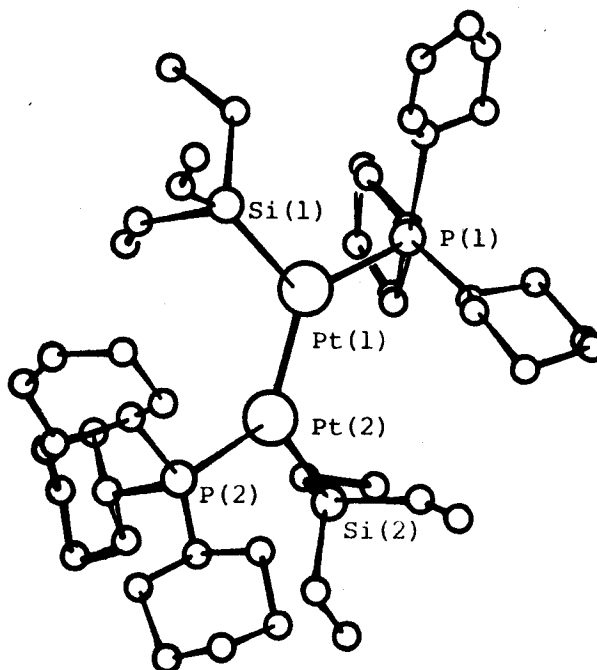
Die Entdeckung von reinen Pt(0)-Olefin-Komplexen führte zu einer raschen Entwicklung der platinorganischen Chemie. Die Olefingruppen in Verbindungen wie  $[Pt(COD)_2]$  oder  $[Pt(C_2H_4)_3]$  können durch eine Vielzahl von Reaktionen ersetzt werden. Besonders wichtige Verbindungen sind die Komplexe vom Typ  $[Pt(C_2H_4)_2(PR_3)]$ , die als Quellen der Bruchstücke "PtPR<sub>3</sub>" betrachtet werden können, da sie sehr leicht Aethylen abspalten können.

Die Verbindung  $[Pt(C_2H_4)_2(PCy_3)]$  reagiert mit Triorgano-Silanen in guten Ausbeuten zu gelben, luftstabilen neuartigen Verbindungen vom Typ  $[Pt(\mu-H)(SiR_3)(PCy_3)]_2$  ( $SiR_3 = SiMe_2Et, SiMe_2Ph, SiEt_3, SiMe_2CH_2Ph, SiMe_2Cl, SiCl_3$  und  $Si(OEt)_3$ ).

Die Zweikernigkeit der Komplexe wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung  $[Pt(\mu-H)(SiEt_3)(PCy_3)]_2$  (Abbildung 1) bestätigt.

Abbildung 1 : Die Röntgenstruktur der Verbindung  $[Pt(\mu-H)(SiEt_3)(PCy_3)]_2$

Pt(1)-P(1)	2.282(9)Å
Pt(2)-P(2)	2.271(9)
Pt(1)-Si(1)	2.33(1)
Pt(2)-Si(2)	2.34(1)
Si(1)-Pt(1)-Pt(2)	124.9(3)°
Si(2)-Pt(2)-Pt(1)	123.5(3)
P(1)-Pt(1)-P(2)	131.4(3)
P(2)-Pt(2)-Pt(1)	133.9(3)



Die 6 Atome Si(1), Pt(1), P(1); Si(2), Pt(2), P(2) bestimmen das Hauptskelett der Verbindung und liegen nicht in einer Ebene. Die beiden Koordinationsebenen Si(1), Pt(1), P(1) und Si(2), Pt(2), P(2) schliessen miteinander einen Diederwinkel von  $21^\circ$  ein. Der Pt-Pt Abstand ( $2.692\text{\AA}$ ) ist nicht ungewöhnlich. Die Lage der verbrückenden Hydride konnte nicht lokalisiert werden.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Verbindungen  $[\text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{SiR}_3)(\text{PCy}_3)]_2$  ergaben Singulett-Signale mit zwei Sätzen von  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten, z.B. sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter für die Verbindung  $[\text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{Si}(\text{OEt})_3)(\text{PCy}_3)]_2$  :  $\delta = 66.3$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt}) = 3127\text{Hz}$  und  $^3\text{J}(\text{P},\text{Pt}) = 82\text{Hz}$ .

Die verbrückenden Hydride konnten anfänglich im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum nicht beobachtet werden. Es konnten keine Signale bei höherem Feld von TMS gefunden werden, dem Bereich, wo normalerweise die Hydridresonanzen liegen. Der erste Beweis vom Vorhandensein der Dihydrid-Brücke erfolgte mit entsprechenden deuterierten Verbindungen im IR, und im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnten verbreiterte Linien wegen der  $^{31}\text{P}$ - $^2\text{D}$  Kopplung beobachtet werden. Zur Vereinfachung der Region von 0 - 5  $\delta$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum wurde die Verbindung  $[\text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{Si}(\text{OEt})_3)(\text{P}^t\text{MeBut}_2)]_2$  hergestellt, und tatsächlich gelang es, das Hydridsignal zu lokalisieren, und zu zeigen, dass das System bei Raumtemperatur einem dynamischen Prozess unterworfen ist. Die wichtigsten  $^1\text{H}$ -NMR Parameter sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

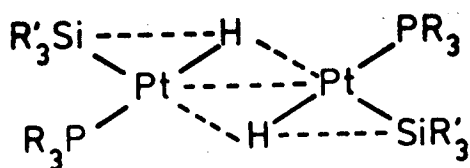
Tabelle 1 : Die wichtigsten  $^1\text{H}$ -NMR Parameter der Verbindung  $[\text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{Si}(\text{OEt})_3)(\text{P}^t\text{MeBut}_2)]_2$  <sup>a)</sup>

	$75^\circ$	$25^\circ$	$-60^\circ$
$\delta(\text{H})$	2.95	3.13	3.35
$^1\text{J}(\text{H},\text{Pt})$ [Hz]	681	<sup>b)</sup>	456 und 894
$^2\text{J}(\text{H},\text{P})$ [Hz]	52	51	104.0

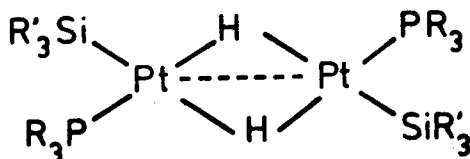
a) in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

b) nicht beobachtet da dynamisches Verhalten

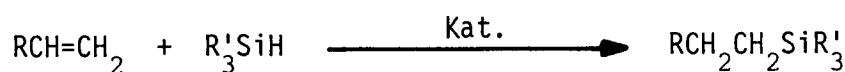
Die Entdeckung, dass das Hydrid-Signal bei tieferem Feld von TMS erscheint und zwei verschiedene Kopplungen  $^1J(\text{H},\text{Pt})$  beobachtet werden konnten, liess vermuten, dass die Verbindungen vom Typ  $[\text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{SiR}'_3)(\text{PR}_3)]_2$  unsymmetrische "Pt( $\mu\text{-H}$ )Pt"-Brücken aufweisen, und zudem die Hydride wegen der ungewöhnlichen Verschiebung nach tiefem Feld nicht nur mit den beiden Pt-Atomen gekoppelt sind, sondern auch eine Wechselwirkung zu den Si-Atomen besteht. Die molekulare Struktur ist somit



und nicht wie ursprünglich angenommen

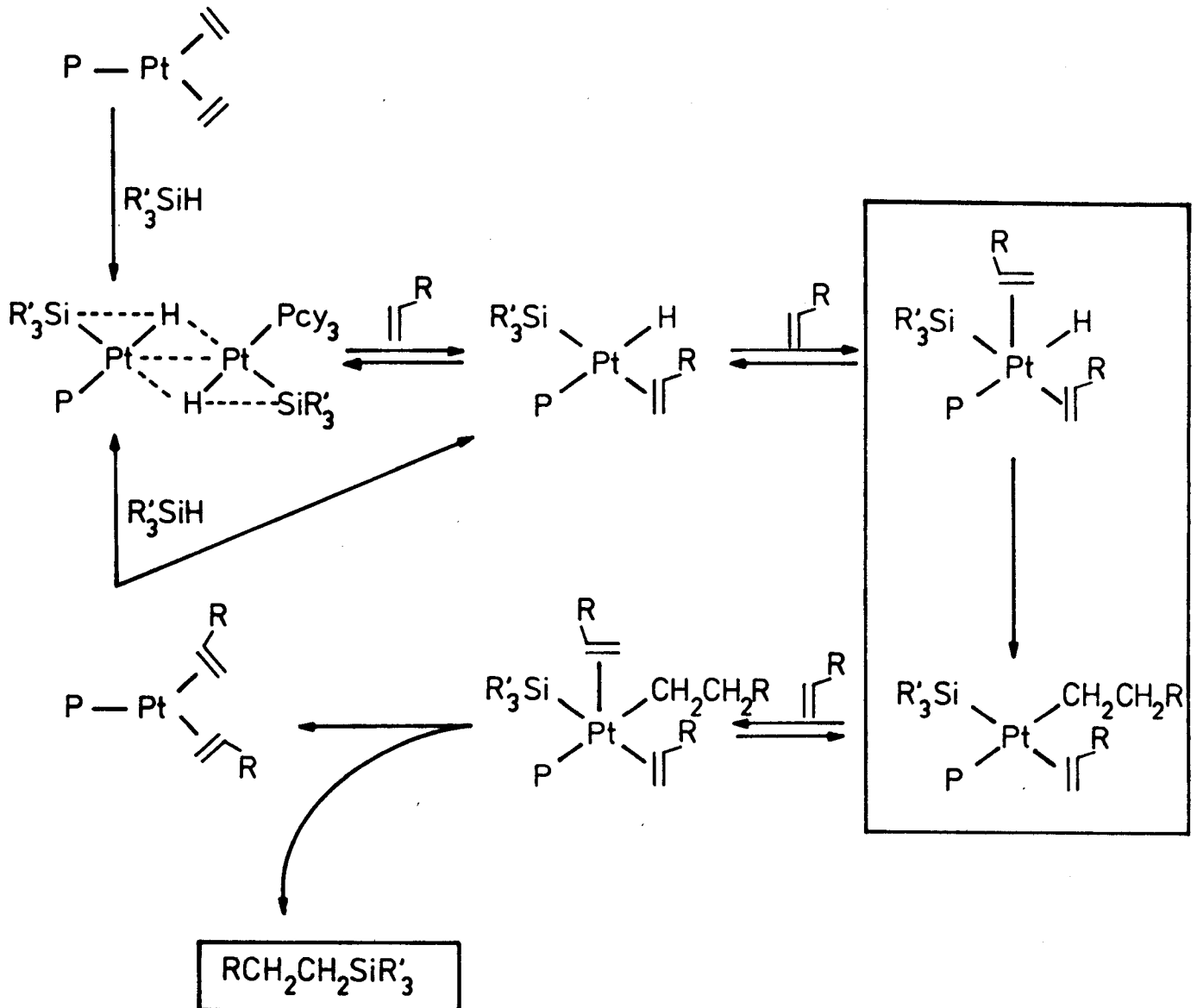
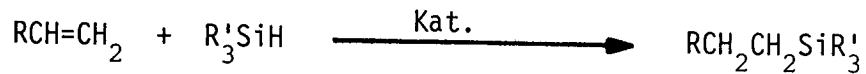


Die Verbindungen  $[\text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{SiR}'_3)(\text{PR}_3)]_2$  erwiesen sich als hervorragende Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Olefinen und Acetylenen



Der vermutliche Reaktionsmechanismus der mit der Verbindung  $[\text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{SiR}'_3)(\text{PR}_3)]_2$  katalysierten Hydrosilylierungsreaktion ist im folgenden Schema zusammengestellt.

Schema 1 : Postulierter Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierungsreaktion



Die einzelnen Teilreaktionen neben der Spaltung der Pt-H-Brücke sind die Einschiebungsreaktion einer ungesättigten Verbindung, die reduktive Eliminierung eines Organosilans und die anschließende Regenerierung des monophosphinsubstituierten Pt(0)-Komplexes.

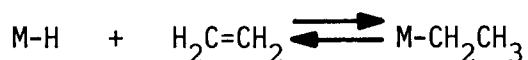
### 3. Grundsätze

Anhand des speziell herausgegriffenen Beispiels  $[ \text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{SiR}_3)(\text{PCy}_3) ]_2$  sollen nun die wichtigsten Aspekte, die der vorliegenden Abhandlung zu Grunde liegen, erläutert werden:

Die Entdeckung von neuen Uebergangsmetall-Hydriden ist eine Folge der raschen Entwicklung der Hydrid-Chemie. Die immer genauer durchführbaren Strukturanalysen ermöglichen ein verbessertes Verständnis der Metall-Wasserstoff-Bindungen. Da aber bis heute, abgesehen von den Neutronenbeugungsexperimenten, nur sehr wenige Hydrid-H-Atom-Lagen röntgenografisch bestimmt worden sind, ist die NMR Spektroskopie weiterhin die wichtigste Methode zur Analysierung von neuen Metall-Hydrid-Verbindungen.

Sehr viele Metall-Hydride können als homogene Katalysatoren für eine Reihe von wichtigen Reaktionen eingesetzt werden. Dies bedingt neben dem vertieften Verständnis der Uebergangsmetall-Hydride eine genauere Kenntnis der Reaktionsmechanismen der durchgeführten Reaktionen. Das Ergebnis ist eine Reihe von spezifischen organischen Verbindungen, die z.T. mit wesentlich besseren Ausbeuten und selektiver als mit den üblichen klassischen Methoden hergestellt werden können. Da homogen katalysierte Reaktionen meistens über sehr viele Zwischenstufen verlaufen, kann der entsprechende Mechanismus vielfach nur postuliert werden. Es ist durchaus möglich, dass Reaktionen nicht von Grundzustand zu Grundzustand, sondern von angeregten Zuständen aus ablaufen.

Wie auch bei der Hydrosilylierungsreaktion ist eine der wichtigsten Schlüsselreaktionen die Einschiebungsreaktion, die Reaktion eines Metall-Hydrids mit einer ungesättigten Verbindung, wie z.B.



Die Einschiebungsreaktion wird als Teilreaktion in einer Reihe von katalytischen Zyklen postuliert, wie bei der homogenen katalytischen Hydrierung, Doppelbindungs-Isomerisierung, Oligomerisierung, Polymerisierung,

Hydroformylierung, Hydrosilylierung und Hydrocarboxylierung von ungesättigten Verbindungen und auch im Wacker-Prozess. Auch wenn bis heute sehr viele Arbeiten über die Einschleibungsreaktion durchgeführt worden sind, ist der Reaktionsmechanismus noch nicht endgültig abgeklärt.

Die Olefin-Einschiebungsreaktion ist nur ein einziges Beispiel für eine ganze Reihe von Einschleibungsreaktionen, sind doch ebenfalls ähnlich ablaufende Reaktionen mit Acetylenen, CO, Isocyaniden, CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> durchgeführt worden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine Reihe von neuen Platin-Hydrid-Verbindungen, die ganz bestimmten sterischen Anforderungen gehorchen sollen. Mit diesen Modellsubstanzen werden Einschleibungsreaktionen durchgeführt, um ein besseres Verständnis für solche Reaktionen zu erhalten. Dies gelingt mit der wesentlichen Entwicklung der NMR spektroskopischen Methoden.

Im weiteren werden eine Reihe von neuartigen, ein- und zweikernigen Platin-Hydrid-Verbindungen beschrieben, die im Verlauf von Untersuchungen über die Reaktivität von Platin-Hydrid-Verbindungen entdeckt worden sind.



# TEIL I PLATIN - HYDRID - VERBINDUNGEN

---

## 1. EINKERNIGE PLATIN-HYDRID-VERBINDUNGEN MIT DEM BIDENTATEN LIGANDEN PP

---

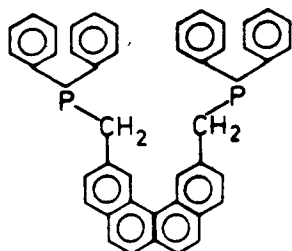
### 1.1. Einleitung

---

Bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen ist es wie im Falle der Aethylen-Einschiebungsreaktion<sup>6,7</sup> nicht immer möglich, direkte Schlüsse aus kinetischen Daten ziehen zu können. Die kinetischen Daten können auch für zwei grundlegend verschiedene Reaktionsmechanismen vereinbar sein.

An diesem Punkt setzt die Forschung mit "massgeschneiderten" Liganden ein, d.h. man stellt Modellverbindungen dar, die ganz bestimmten sterischen Anforderungen gehorchen. Diese sterischen Anforderungen müssen nun so gewählt werden, dass für das gewählte System zwischen den beiden Mechanismen unterschieden werden kann.

Wie bereits gezeigt wurde<sup>8,9</sup>, bildet der zweikernige Phosphin-Ligand 2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren ( $1^L$ ), der im weiteren mit PP abgekürzt wird, quadratisch planare Komplexe mit  $d^8$ -Ubergangsmetallen, in denen dieser Ligand ausschliesslich *trans*-ständig koordiniert ist.



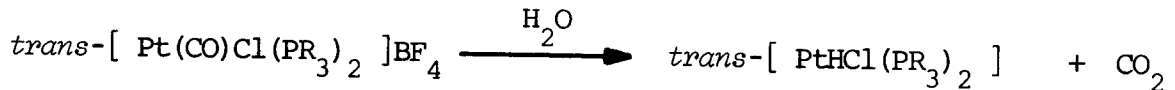
Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung sowie die physikalischen Eigenschaften von neuen Platin-PP-Hydrid-Verbindungen, die als Ausgangsverbindungen zur Untersuchung von Einschiebungsreaktionen (Teil II) eingesetzt wurden.

1.2.1. [ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>)

Die Verbindung [ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>) wurde ursprünglich von Johnson<sup>10</sup> synthetisiert, und zwar ausgehend von *trans*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (12<sup>A</sup>), welche mit Natriumnaphthalenid (NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) in THF zur Pt(0)-Verbindung "[ Pt(PP) ]" reduziert wurde, die direkt (ohne Isolierung des Pt(0)-Zwischenproduktes) durch eine oxidative Addition von HCl in das gewünschte Hydrid (1<sup>A</sup>) überführt werden konnte. Da die Synthese sehr aufwendig ist, und ausserdem man das Hydrid (1<sup>A</sup>) nur in geringer Ausbeute von 34% erhielt, musste als erstes eine verbesserte Synthese der Schlüsselverbindung [ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>) gefunden werden.

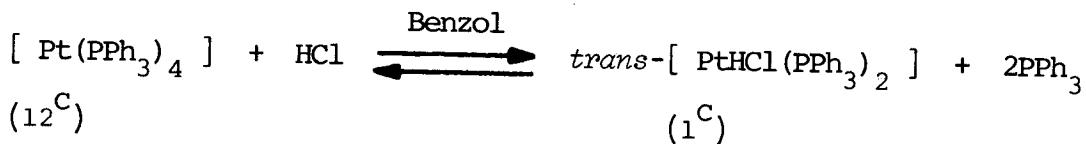
Sämtliche Versuche, [ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>) mit Hilfe eines Hydrids ( NaBH<sub>4</sub> , LiAlH(OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> , usw. ) ausgehend von *trans*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (12<sup>A</sup>) herzustellen, blieben erfolglos.

Die kationischen Carbonyl-Komplexe *trans*-[ Pt(CO)Cl(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ]BF<sub>4</sub> ( R = Et, Ph) reagieren in siedendem Wasser zu den entsprechenden Hydriden<sup>11</sup>.

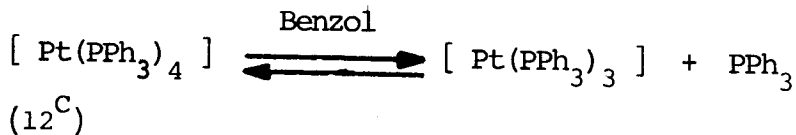


Es gelang aber nicht, die Verbindung [ Pt(CO)Cl(PP) ]BF<sub>4</sub> durch Chlorid-Abstraktion mit AgBF<sub>4</sub> an *trans*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (12<sup>A</sup>) unter einer CO-Atmosphäre herzustellen.

Hydride können auch durch oxidative Addition von Säuren an Pt(0)-Verbindungen hergestellt werden<sup>12</sup>, wie z.B.



Bei dieser Reaktion entsteht als Nebenprodukt die Verbindung *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (14<sup>C</sup>). Da Pt(0)-Phosphin-Komplexe in Benzol dissoziieren<sup>13</sup>,

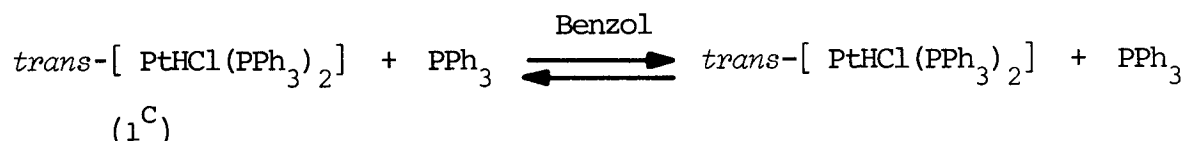


wurde versucht, zu einer benzolischen Lösung von  $[Pt(PPh_3)_4]$  ( $12^C$ )<sup>14</sup> PP hinzuzugeben, um nach oxidativer Addition von HCl die gewünschte Verbindung  $[PtHCl(PP)]$  ( $1^A$ ) zu erhalten.

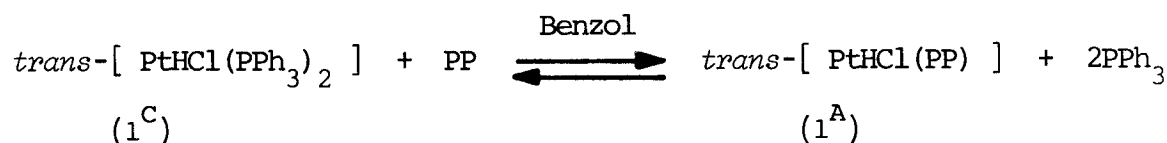


Diese Reaktion gelang auch, und  $[PtHCl(PP)]$  ( $1^A$ ) konnte mit einer Ausbeute von 36% hergestellt werden. Als Nebenprodukt entstand die Verbindung  $trans-[PtCl_2(PP)]$  ( $12^A$ ).

Die oxidative Addition von HCl an  $[Pt(PPh_3)_4]$  ( $12^C$ ) ergab, dass auch  $trans-[PtHCl(PPh_3)_2]$  ( $1^C$ ) in Benzol mit überschüssigem  $PPh_3$  bei Raumtemperatur in einem dynamischen Gleichgewicht steht.

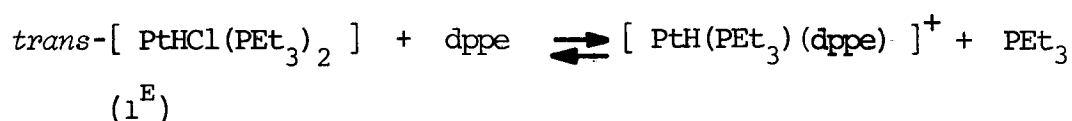


Die einfachste Art, die Verbindung  $trans-[PtHCl(PP)]$  ( $1^A$ ) herzustellen, ist somit ein einfacher Ligandaustausch von PP gegen  $PPh_3$  am Komplex  $trans-[PtHCl(PPh_3)_2]$  ( $1^C$ ).



Da ( $1^A$ ) in Benzol praktisch unlöslich ist, verläuft die Reaktion quantitativ. Ausserdem ist die Verbindung  $trans-[PtHCl(PPh_3)_2]$  ( $1^C$ ) eine einfach herzustellende Ausgangsverbindung<sup>15</sup>, und die Reaktion muss nicht unbedingt unter Stickstoff durchgeführt werden.

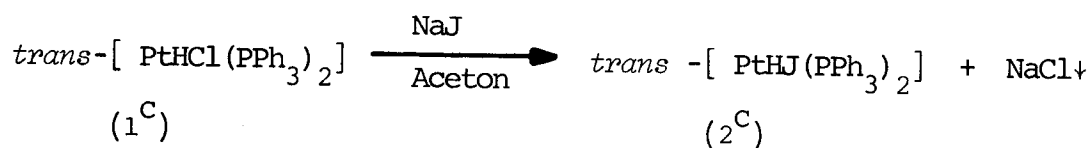
Ein ähnlicher Austausch ist schon früher einmal durchgeführt worden<sup>16</sup>.



Die Ligandaustauschreaktion kann auch angewendet werden, um aus der Verbindung *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (14<sup>C</sup>) die Verbindung *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PP)] (12<sup>A</sup>) herzustellen (vgl. Teil II:4.Kapitel).

### 1.2.2. [PtHJ(PP)] (2<sup>A</sup>)

Platin-Jodid-Verbindungen können normalerweise aus den entsprechenden Chlorid-Verbindungen einfach durch Austausch des relativ schwach gebundenen Liganden Cl<sup>-</sup> gegen J<sup>-</sup> erhalten werden, wie z.B. <sup>17</sup>



Das Gleichgewicht wird wegen der vollständigen Unlöslichkeit von NaCl in Aceton vollkommen nach rechts verschoben.

Diese Reaktion kann jedoch nicht für die Synthese von *trans*-[PtHJ(PP)] (1<sup>A</sup>) eingesetzt werden, da *trans*-[PtHCl(PP)] (1<sup>A</sup>) mit einem Äquivalent NaJ nicht vollständig reagiert, und sobald man mit einem Ueberschuss an NaJ arbeitet, sich beträchtliche Mengen an *trans*-[PtJ<sub>2</sub>(PP)] (15<sup>A</sup>) bilden.

Die beste Synthese von *trans*-[PtHJ(PP)] (2<sup>A</sup>) ist wiederum eine Ligandaustausch-Reaktion von PP gegen PPh<sub>3</sub> ausgehend von *trans*-[PtHJ(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2<sup>C</sup>).

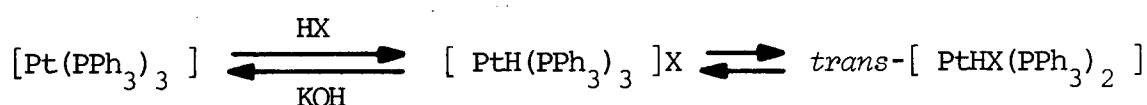
### 1.2.3. [PtHNO<sub>3</sub>(PP)] (3<sup>A</sup>)

Da NO<sub>3</sub><sup>-</sup> *trans* zu einem Hydrid ein sehr labiler Ligand ist, sind nur sehr wenige Komplexe [PtH(NO<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bekannt, und zwar für R = Et <sup>17</sup>, R<sub>1,2</sub> = Ph, R<sub>3</sub> = Me <sup>18</sup>, R = Bz <sup>19</sup>. Die Herstellung, bzw. die Aufarbeitung von *trans*-[PtH(NO<sub>3</sub>)(PP)] (3<sup>A</sup>) boten deshalb auch die entsprechenden Schwierigkeiten.

Alle beschriebenen Hydrido-Nitrat-Verbindungen werden ausgehend von *trans*-[PtHX(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>) durch Halogenid-Abstraktion mit AgNO<sub>3</sub> durchgeführt, wobei das schwerlösliche AgX ausfällt und durch Filtration entfernt wird.

Die Ligandaustausch-Reaktion von  $trans\text{-}[\text{PtH}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_2]$  ( $3^C$ ) (diese Verbindung lässt sich zwar nicht isolieren, sondern muss *in situ* weiterverarbeitet werden) mit PP ergibt das kationische Hydrid  $trans\text{-}[\text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{PP})]\text{NO}_3$  ( $10^A$ ), da  $\text{PPh}_3$  einen besseren Liganden *trans* zum Hydrid darstellt als  $\text{NO}_3^-$ . Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]\text{NO}_3$  <sup>20</sup> mit PP umsetzt (vgl. Abschnitt 2.2.).

Dementsprechend reagieren anorganische Säuren mit Pt(0)-Verbindungen nach folgendem Schema <sup>20</sup>:



wobei ionische Komplexe für  $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$  erhalten werden.

Als beste Herstellungsart von  $trans\text{-}[\text{PtH}(\text{NO}_3)(\text{PP})]$  ( $3^A$ ) erwies sich die Jodid-Abstraktion mit  $\text{AgNO}_3$  ausgehend von  $trans\text{-}[\text{PtHJ}(\text{PP})]$  ( $2^A$ ) in Acetonitril. Die Wahl des Lösungsmittel und der Ausgangsverbindung sind entscheidend, gelang es doch nicht, die Verbindung ( $3^A$ ) zu isolieren, ausgehend von derselben Reaktion in Aceton, bzw. der Reaktion von  $trans\text{-}[\text{PtHCl}(\text{PP})]$  ( $1^A$ ) mit  $\text{AgNO}_3$  in Acetonitril.

#### 1.2.4. $[\text{PtH}(\text{Lsm.})(\text{PP})]\text{BF}_4$ ( $4^A, 5^A, 6^A$ )

Platin-Komplexe, in denen Aceton koordiniert ist, wie z.B.  $trans\text{-}[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$  <sup>18,21-24</sup> sind bis jetzt noch nie isoliert worden, sondern wegen ihrer Empfindlichkeit und geringen Stabilität immer direkt weiterverarbeitet worden. Der einzig bekannte Platin-Hydrid-Komplex, in dem ein "0-koordinierendes" Lösungsmittel koordiniert ist, ist die Verbindung  $[\text{PtH}(\text{MeOH})(\text{PCy}_3)_2]\text{PF}_6$  ( $4^F$ ), die in kristalliner Form erhalten werden kann <sup>25</sup>.

Clark beschreibt auch einen Platin-Hydrido-aquo-Komplex  $trans\text{-}[\text{PtH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PEt}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$  ( $7^E$ ).

Die Synthese von  $trans\text{-}[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $4^A$ ) erfolgt nach der klassischen Methode durch Chlorid-Abstraktion in Aceton mit genau einem Äquivalent an  $\text{AgBF}_4$ . Es gelingt dabei auch, die Verbindung  $[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $4^A$ ) in mikro-

kristalliner Form und analysenrein zu erhalten. Sämtliche Versuche, die Verbindung ( $4^A$ ) umzukristallisieren für eine eventuelle Röntgenstrukturanalyse, blieben erfolglos.

Auf analoge Art und Weise wird die Verbindung *trans*-[ PtH(CH<sub>3</sub>CN)(PP) ] BF<sub>4</sub> ( $5^A$ )<sup>26</sup> hergestellt.

Die Verbindung *trans*-[ PtH(H<sub>2</sub>O)(PP) ] BF<sub>4</sub> ( $6^A$ ) kann nur bei tiefen Temperaturen (<0°C) im Gleichgewicht mit *trans*-[ PtH(ac)(PP) ] BF<sub>4</sub> ( $4^A$ ) beobachtet werden.

#### 1.2.5. [ PtH(CO)(PP) ] BF<sub>4</sub> ( $8^A$ )

*trans*-[ PtH(ac)(PP) ] BF<sub>4</sub> ( $4^A$ ) reagiert mit CO in Aceton oder CHCl<sub>3</sub> unter Bildung von *trans*-[ PtH(CO)(PP) ] BF<sub>4</sub> ( $8^A$ ). Von der analogen Reaktion ausgehend von *trans*-[ PtH(CH<sub>3</sub>CN)(PP) ] BF<sub>4</sub> ( $5^A$ ) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kann die Verbindung *trans*-[ PtH(CO)(PP) ] BF<sub>4</sub> ( $8^A$ ) nicht quantitativ erhalten werden, da das Gleichgewicht nicht vollständig auf der rechten Seite liegt.

Die CO-Reaktion läuft nicht für alle Phosphine glatt ab<sup>18</sup>. So gelingt es z.B. nicht, *trans*-[ PtH(CO)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> ] PF<sub>6</sub> herzustellen, denn es erfolgt eine sofortige Zersetzung zu einer Pt(0)-Cluster-Verbindung [ Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub> ]<sup>27</sup>. Die gleichen Schwierigkeiten tauchen ebenfalls bei der Herstellung der Hydrido-Carbonyl-Verbindung mit dem einzähnigen Modell-Liganden PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph auf.

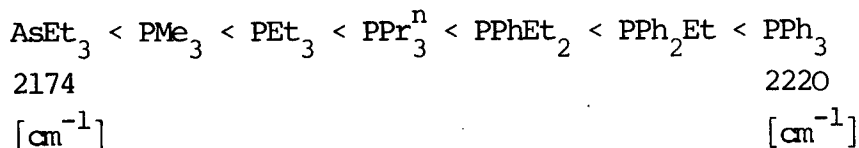
### 1.3. Physikalische Eigenschaften

#### 1.3.1. Einleitung

Die wichtigsten routinemässigen Methoden zur Strukturaufklärung von Platinhydriden sind wohl die IR und <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie.

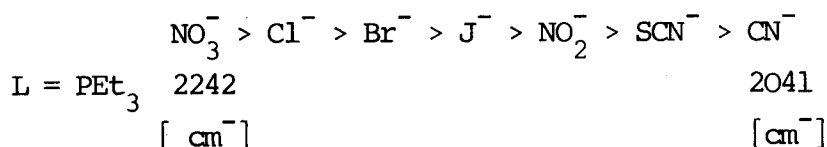
Platin(II)-Hydride vom Typ *trans*-[ PtHXL<sub>2</sub> ] (X ≠ H) zeigen im IR Absorptionen im Bereich von 1900 - 2320 cm<sup>-1</sup>, welche den Pt-H Streckfrequenzen  $\nu_{\text{Pt-H}}$  zugeordnet werden können<sup>28,29</sup>. Diese Frequenzen sind relativ empfindlich

von den Liganden, die am Pt koordiniert sind, z.B. nimmt mit zunehmender Elektronegativität von L in  $trans-[PtHXL_2]$   $\nu_{Pt-H}$  zu<sup>30</sup>. Wenn X =  $Cl^-$  nimmt  $\nu_{Pt-H}$  mit verschiedenen Liganden L in der folgenden Art zu<sup>31</sup>:



Die Zunahme von  $\nu_{Pt-H}$  mit zunehmender Elektronegativität von L ist übereinstimmend mit der Annahme, dass sich der ans Pt gebundene Wasserstoff als anionischer Ligand  $H^-$  verhält, weil eine Erhöhung der Elektronendichte vom H gegen das Pt durch eine Erhöhung der Elektronegativität des Liganden L erzeugt wird, und somit eine Verstärkung der Pt-H Bindung erfolgt.

Umgekehrt nimmt  $\nu_{Pt-H}$  durch Variation von X bei gleichem L in folgender Art ab:



Man beobachtet die gleiche Reihenfolge wie für die zunehmende *trans*-Einwirkung von X. Das ist übereinstimmend mit der anerkannten Meinung, dass der *trans*-Einfluss eines anionischen Liganden mit der Schwächung der *trans*-ständigen Bindung verknüpft ist<sup>68</sup>.

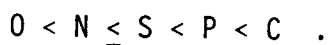
Die <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie ist wohl das bedeutendste Analysierungsmittel zur Strukturaufklärung von Metall-Hydriden. Die chemischen Verschiebungen der Hydrid-H-Protonen liegen für sämtliche Platin-Hydrid-Verbindungen bei höherem Feld von TMS, die einzige Ausnahme bilden die Verbindungen vom Typ  $[Pt(\mu-H)(SiR_3)(PR_3)]_2$ . Dieses Gebiet in der NMR Skala, die sogenannte Hydrid-Region, ist völlig frei und ungestört von andern Resonanzen.

Die interessantesten <sup>1</sup>H-NMR Parameter der Verbindungen  $trans-[PtHX(PR_3)_2]$  sind

- die chemische Verschiebung des Hydrid-H-Atoms  $\delta(H)$ ,
- die Kopplungskonstanten  $^1J(H,Pt)$ ,  $^2J(H,P)$ .

Die NMR-Parameter geben Auskunft über die Stärke der Pt-H Bindung und können mit der entsprechenden IR Streckfrequenz  $\nu_{Pt-H}$  korreliert werden.

Ebenfalls besteht ein linearer Zusammenhang der NMR Parameter für die analogen Verbindungen mit verschiedenen Donorliganden  $PR_3$ . Die Zusammenhänge der Bindungsstärke der Pt-H Bindung ist von *Miyamoto* für die Verbindungen  $trans-[PtHX(PBz_3)_2]$  <sup>(+)</sup> eingehend untersucht worden <sup>19</sup>. Die Bindungsstärke ist hauptsächlich abhängig vom *trans* zum Hydrid-H-Atom stehenden Donor-Atom, wobei die *trans*-Einfluss-Serie von Donor-Atomen an einer grossen Anzahl von Hydriden empirisch bestimmt werden konnte:



### 1.3.2. [ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>)

Die durchgeführten analytischen Untersuchungen der Verbindungen  $trans-[PtHX(PP)]$  <sup>(+)</sup> sollen anhand der Verbindung  $trans-[PtHCl(PP)]$  (1<sup>A</sup>) eingehend diskutiert werden, worauf dann die physikalischen Daten der restlichen Verbindungen kommentarlos in Abschnitt 1.3.3. zusammengestellt werden.

#### 1.3.2.1. IR

Die wichtigste Bande neben denjenigen von PP <sup>32</sup> selber ist die Pt-H Streckfrequenz, die u.a. zeigt, dass es sich um ein Hydrid handelt. Sie erscheint für die Verbindung  $trans-[PtHCl(PP)]$  (1<sup>A</sup>) bei  $\nu_{Pt-H} = 2262 \text{ cm}^{-1}$  (KBr, Nujol).

#### 1.3.2.2. <sup>1</sup>H-NMR

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von  $trans-[PtHCl(PP)]$  (1<sup>A</sup>) ist in Abbildung 2 dargestellt und kann im wesentlichen in drei Teile unterteilt werden, die Hydrid-, Benzyl- und die aromatische Region.

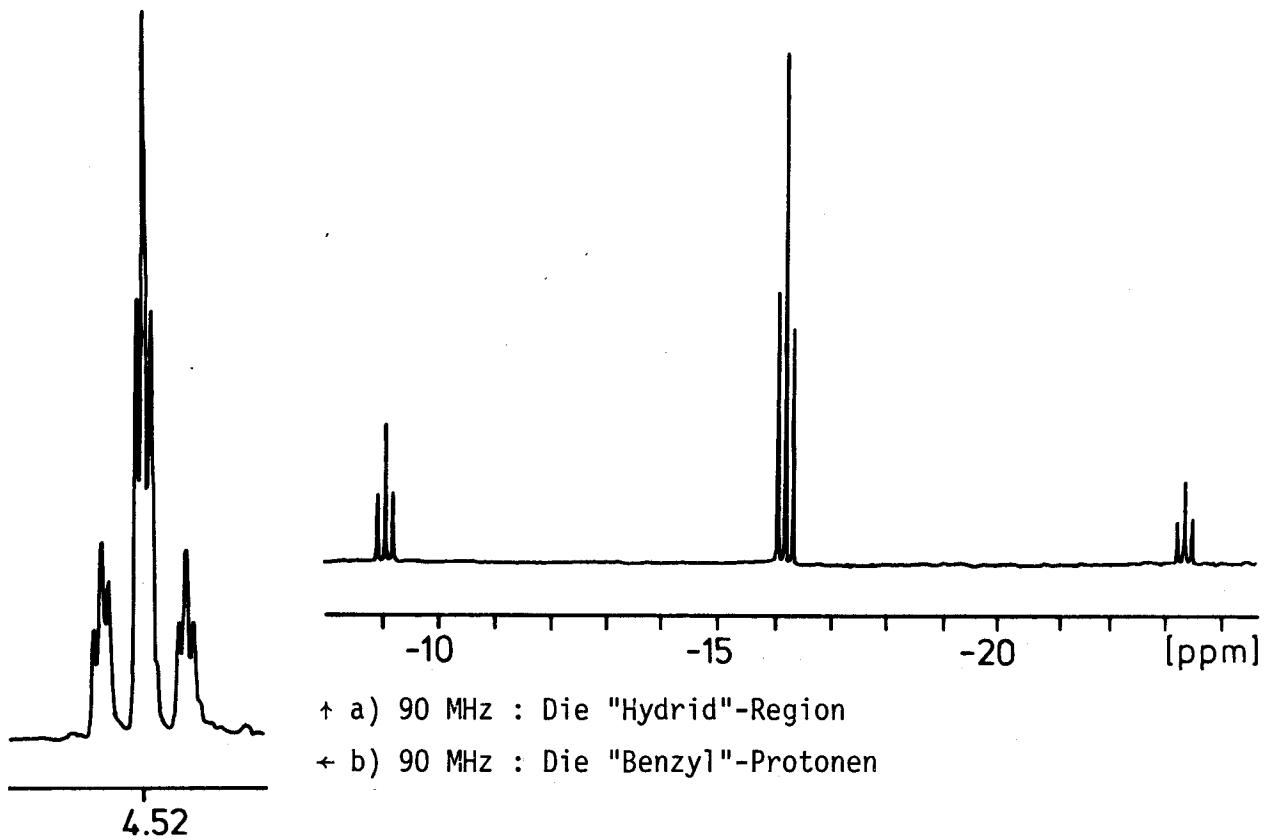
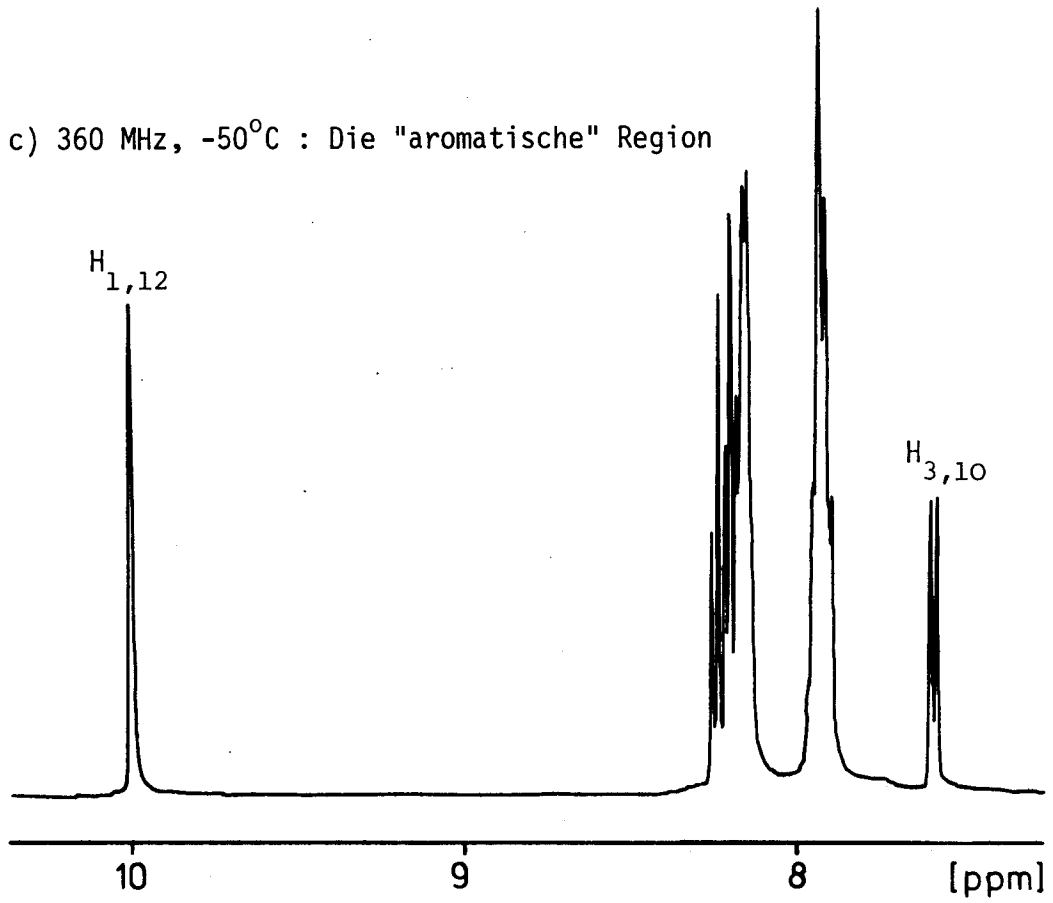
##### a) Hydrid-H-Protonen

Die Hydrid-H-Protonen, die bei hohem Feld relaxieren (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>:  $\delta(H) = -16.19$ ) koppeln zu den beiden *cis*-ständigen P-Atomen mit einer Kopplungskonstanten  $^2J(H,P) = 11.4 \text{ Hz}$ , und ein Drittel dieses Signals wird wegen der Kopplung zum <sup>195</sup>Pt-Atom ( $^1J(H,Pt) = 1282 \text{ Hz}$ ) noch einmal aufgespalten, in die sogenannten <sup>195</sup>Pt-Satelliten. Die natürliche Häufigkeit von <sup>195</sup>Pt mit Kernspin  $I = 1/2$  beträgt 33.8% <sup>33</sup>.



Abbildung 2 : Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von *trans*-[  $\text{PtHCl}(\text{PP})$  ] ( $1^{\text{A}}$ )

c) 360 MHz,  $-50^\circ\text{C}$  : Die "aromatische" Region



† a) 90 MHz : Die "Hydrid"-Region

← b) 90 MHz : Die "Benzyl"-Protonen

### b) Benzyl-Protonen

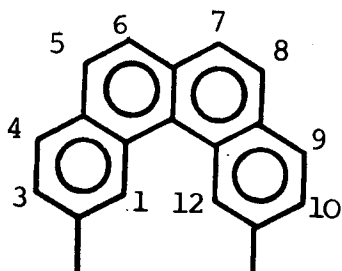
Die Signale der Benzyl-Protonen im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $\text{trans-}[\text{PtHCl}(\text{PP})]$  ( $1^{\text{A}}$ ) vermitteln wichtige Informationen über die Geometrie der PP-Komplexe, sowie über das dynamische Verhalten des aromatischen Benzo[c]phenanthren-Gerüsts<sup>32,34,35</sup>. Für die Benzyl-Protonen würde man somit, weil es sich um ein AMXX'M'A'-System handelt, einen Satz von 4 Triplettten erwarten mit den zusätzlichen Aufspaltungen in die  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten, wie man dies z.B. für die Verbindung  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PP})]$  ( $22^{\text{A}}$ ) (vgl. Abschnitt Teil II:1.2.2.) beobachtet hat. Man findet aber nur ein einziges Triplett und die entsprechenden  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten. Es muss sich somit um ein dynamisches System handeln, wobei das dynamische Verhalten auch bei Temperaturen von  $-100^\circ\text{C}$  nicht gestoppt werden kann. Bei den Verbindungen vom Typ  $\text{trans-}[\text{PtHX}(\text{PP})]$  ( $+$ ) muss somit noch eine zusätzliche Bewegung neben den bereits beobachteten<sup>34</sup> (Abbildung 3) im Spiel sein, die die 4 Benzyl-Protonen scheinbar wieder äquivalent macht: es handelt sich um die Rotation des Hydrid-H-Atoms und des Cl-Atoms um die P-Pt-P-Achse. Dieses Phänomen ist bis jetzt nur bei Hydriden beobachtet worden.

Das aufgefüllte Triplett mit den Intensitäten 1:2:1 der Benzyl-Protonen kommt aus einer virtuellen Kopplung hervor, wobei der Abstand der beiden äusseren Linien dem Wert  $|\text{}^2\text{J}(\text{H,P}) + \text{}^4\text{J}(\text{H,P})|$  entspricht.

Für die Benzyl-Protonen der Verbindung  $[\text{PtHCl}(\text{PP})]$  ( $1^{\text{A}}$ ) erhält man die folgenden  $^1\text{H-NMR}$  Parameter:  $90\text{MHz}, \text{CDCl}_3$ :  $\delta_{(\text{Benzyl})} = 4.52$ ,  $|\text{}^2\text{J}(\text{H,P}) + \text{}^4\text{J}(\text{H,P})| = 8.2\text{Hz}$ ,  $\text{}^3\text{J}(\text{H,Pt}) = 30.9\text{Hz}$ .

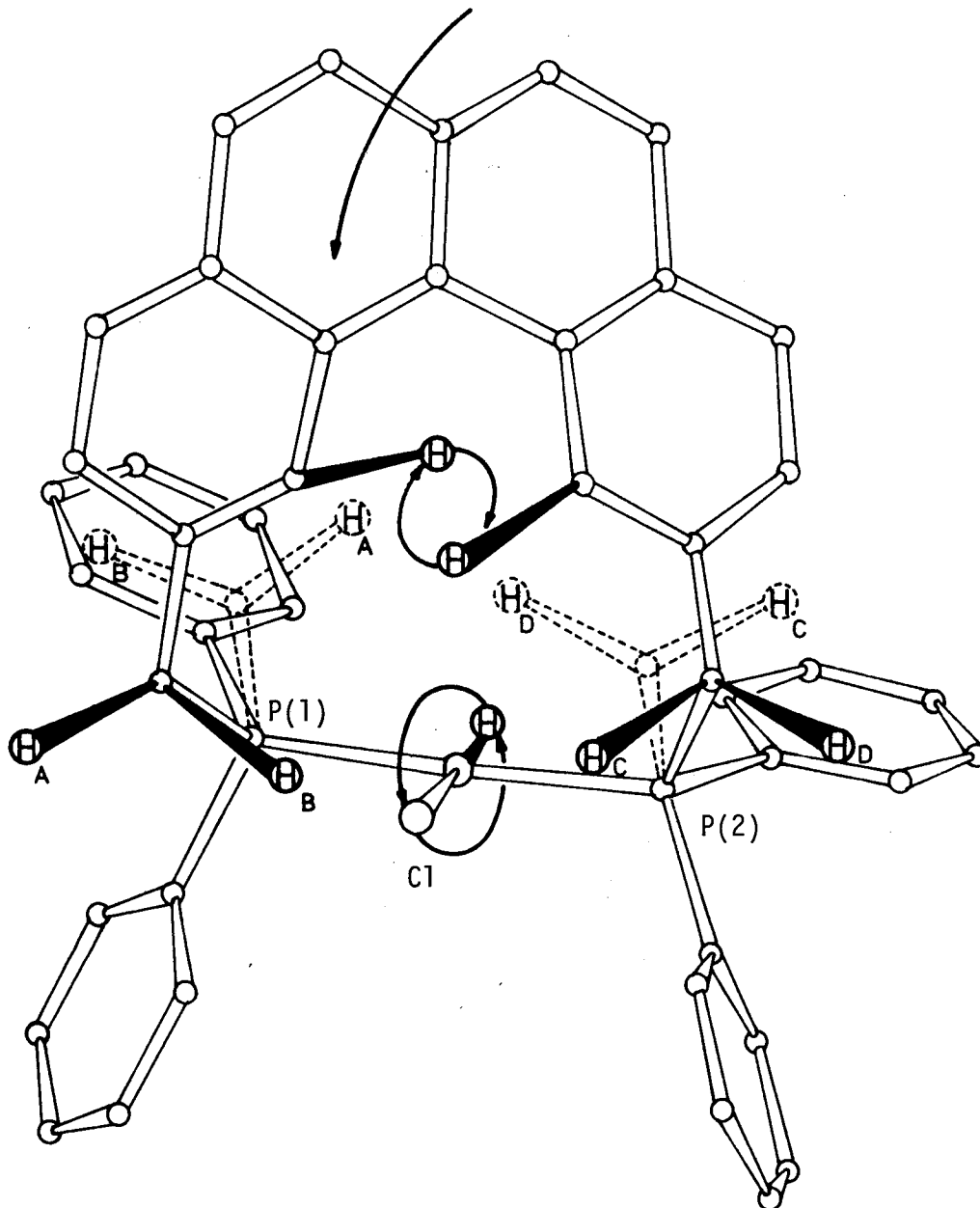
### c) Aromatische Protonen

Die Signale der aromatischen Protonen lassen sich wiederum in zwei Gruppen aufteilen, die Protonen der Phenyl-Ringe und diejenigen des Benzo[c]phenanthren-Gerüsts,



wobei sich jedoch die beiden Signalhaufen überlappen. Auffallend ist das Signal bei tiefstem Feld ( $\delta = 10.16$ ), das sich wohl abgesondert von den andern

Abbildung 3 : Schematisch dargestellte intramolekulare Bewegungen in Systemen vom Typ *trans*-[ PtHX(PP) ]<sup>(+)</sup>



- Durchschwingen des aromatischen Gerüsts über der Koordinations-ebene
- Aenderung des Drehsinns des Benzo[c]phenanthren-Gerüsts
- Rotation des Hydrid-H-Atoms und des Cl-Atoms um die P(1)P(2)-Achse

aromatischen Signalen zeigt. Es stammt von den 1,12-Protonen, und die Verschiebung des Signals nach tiefem Feld kommt von der gegenseitigen Abstossung der beiden Protonen. Dieses Signal ist sehr stark abhängig von der geometrischen Anordnung, der Verzerrtheit und dem dynamischen Verhalten des Benzo[c]phenanthren-Gerüsts. Dieses strukturbezogene Merkmal kann wie auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum herangezogen werden, den Reinheitsgrad eines PP-Komplexes zu bestimmen, d.h. abzuklären, wie viele PP-Komplexe in der zu untersuchenden Lösung vorkommen. Liegen mehr als eine PP-Verbindung vor, so beobachtet man auch mehr als ein "low-field" Signal. Manchmal gelingt es auch, die 3,10-Protonen abzuseparieren, es sind diejenigen, die im aromatischen Bereich bei höchstem Feld erscheinen. Eine genaue Zuordnung der aromatischen Protonen <sup>34</sup> ist allerdings für unsere Zwecke nicht von Bedeutung.

#### 1.3.2.3. $^{31}\text{P}$ -NMR

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Verbindung *trans*-[ PtHCl(PP) ] ( $1^{\text{A}}$ ) ist in Abbildung 4 dargestellt und ist typisch für einen *trans*-Komplex vom Typ *trans*-[ PtXY(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ], da die beiden P-Atome chemisch und magnetisch äquivalent sind, so dass da Hauptsignal bei  $\delta = 26.1$  (CDCl<sub>3</sub>) erscheint. Die zusätzliche Kopplung zum  $^{195}\text{Pt}$ -Atom ( $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt}) = 2990\text{Hz}$ ) spaltet einen Drittel des Signals in ein Dublett, die bereits erwähnten  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten.

Da die Hydrid-H-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei sehr hohem Feld erscheinen, gelingt es, durch partielle Breitbandentkopplung (sogenanntes "off-resonance" Spektrum) nur die aliphatischen und aromatischen Protonen zu entkoppeln, so dass die Kopplung des P-Atoms zum Hydrid-H-Atom sichtbar wird und sämtliche Signale in ein Dublett aufgespalten werden. Das ist eine praktische Anwendung, um direkt vom  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum auf einen Hydrid-Komplex schliessen zu können.

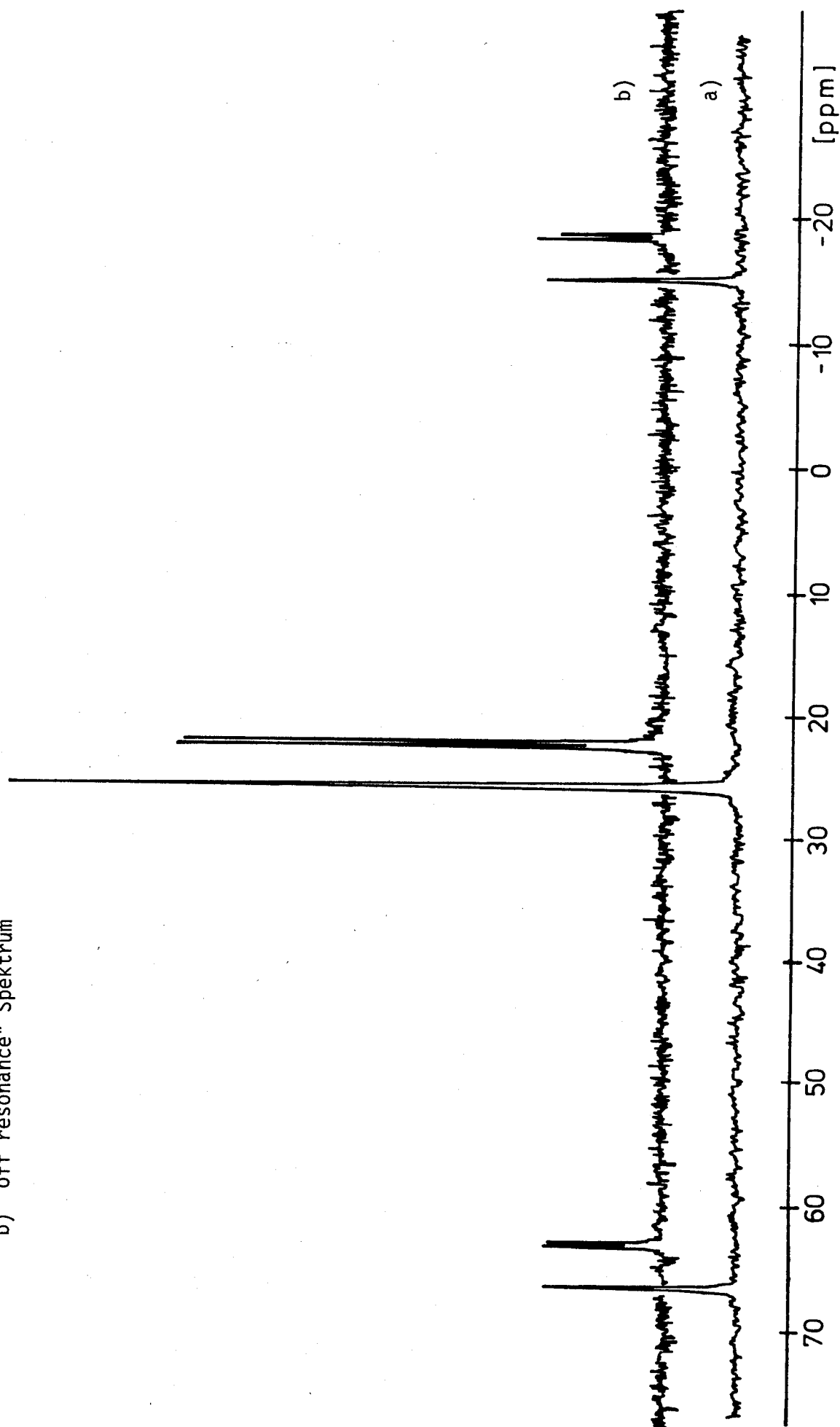
#### 1.3.2.4. Massenspektrum

Massenspektren sind zur Analysierung von metallorganischen Verbindungen nur sehr selten verwendet worden, weil bis heute noch keine eindeutigen Schlüsse daraus gezogen werden können. So kann man nur selten den Molekülpeak  $\text{M}^+$  beobachten, was z.B. für die Molekulargewichtsbestimmung wichtig wäre. Das Massenspektrum kann somit nicht zu einer eindeutigen Molekulargewichts-

Abbildung 4 : Das  $36.43 \text{ } ^3\text{1p}\{\text{ } ^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *trans*-[  $\text{PtHCl}(\text{PP})$  ] ( $1^{\text{A}}$ )

a)  $\{\text{ } ^1\text{H}\}$  breitbandenkoppeltes Spektrum

b) "off resonance" Spektrum

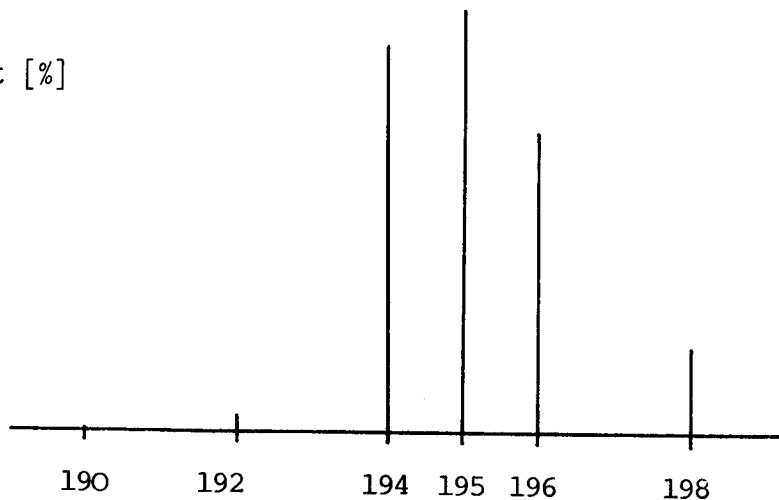


bestimmung verwendet werden. Die meisten Umlagerungen in metallorganischen Verbindungen sind nicht bekannt. Die Identifizierung der Signale wird erschwert durch die Ueberlagerung der Isotopeneffekte der einzelnen Atome. Ein Massenspektrum kann lediglich dazu dienen, wie etwa das Bestimmen des Schmelzpunktes, von einer bekannten Verbindungen weitere Informationen zu erhalten, bzw. das Massenspektrum als "Fingerprint" zur Identifizierung einer bekannten Verbindung zu verwenden.

Die natürliche Häufigkeit der verschiedenen Pt-Isotope ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt <sup>33</sup>.

Tabelle 2 : Die natürliche Häufigkeit der natürlich vorkommenden Pt-Isotope

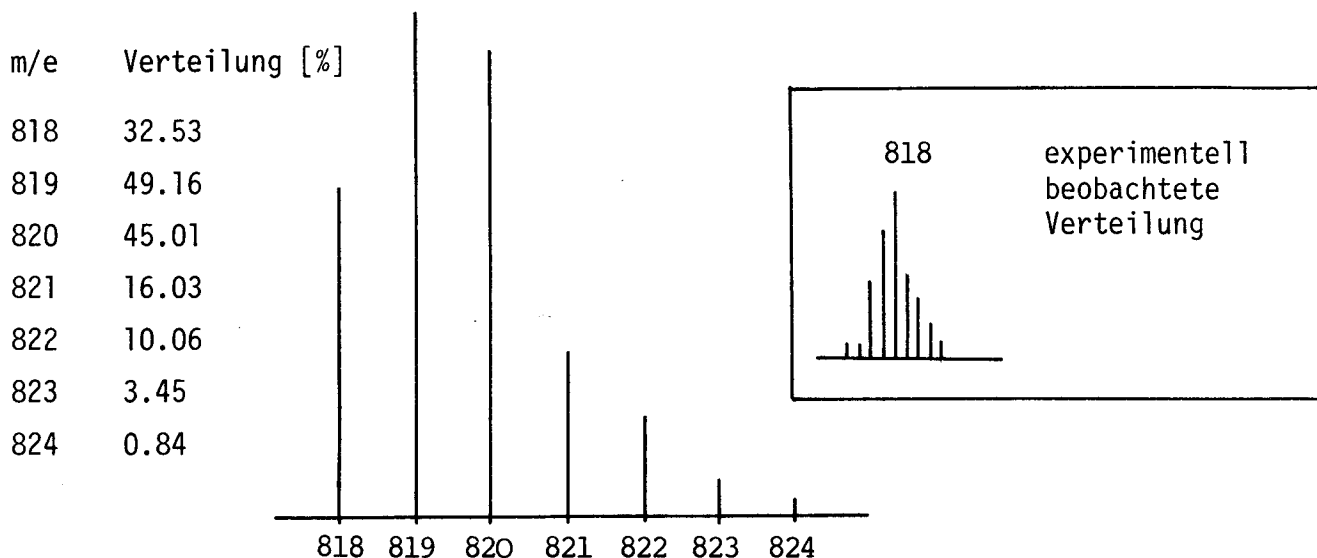
Pt-Isotop	nat. Häufigkeit [%]
Pt <sup>190</sup>	0.0127
Pt <sup>192</sup>	0.78
Pt <sup>194</sup>	32.9
Pt <sup>195</sup>	33.8
Pt <sup>196</sup>	25.3
Pt <sup>198</sup>	7.21



Das Massenspektrum von  $[PtHCl(PP)] (1^A)$  liefert nun nicht den Molekülpeak  $M^+$ , sondern es erfolgt eine Abspaltung von HCl und lässt die Verbindung "PtPP" übrig. Wenn man nun zusätzlich die Isotopenverteilung des C-Atoms berücksichtigt (natürliche Häufigkeit <sup>33</sup> von  $C^{12} = 98.89\%$ ,  $C^{13} = 1.11\%$ ), so erwartet man für das Bruchstück "PtPP<sup>+</sup>" die in Tabelle 3 zusammengestellte Verteilung der Signale.

Der grösste Peak sollte somit bei  $m/e = 819$  erscheinen. Das berechnete Aufspaltungsmuster stimmt nicht unbedingt mit dem beobachteten überein. Es fällt auf, dass die Signale um 1 - 2 Einheiten nach tieferen Werten verschoben sind. Man könnte somit vermuten, dass sich unter zusätzlicher Abspaltung von  $H_2$  eine doppelt *ortho*-metallierte Verbindung gebildet hat <sup>36</sup>. Um eventuelle Schlüsse aus dem Massenspektrum von *trans*- $[PtHCl(PP)] (1^A)$

Tabelle 3 : Die Verteilung der Isotopen-Signale im Massenspektrum vom Bruchstück "PtPP<sup>+</sup>"



schliessen zu können, ist es naheliegend, zunächst einmal das Spektrum mit demjenigen von PP<sup>32</sup> selber zu vergleichen. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Signale der beiden Spektren zusammengestellt.

Tabelle 4 : Das Massenspektrum von *trans*-[ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>) im Vergleich zu demjenigen von PP: Die wichtigsten m/e Bruchstücke  
 [ unterstrichen: Signale mit den grössten Intensitäten ]  
 [ eingeklammert: gemeinsame Signale ]

*trans*-[PtHCl(PP) ] : (18),29,36,39,44,50,51,52,(55),60,77,78,154,(183),239,  
 (255),262,277,368,(440),(441),456,(624),657,818.

PP : (18),41,43,45,47,(55),57,83,85,91,149,(183),200,226,239,  
 240,241,252,253,254,(255),256,347,361,439,(440),(441),  
 (624),625,626.

Der Vergleich der beiden Massenspektren ist nicht sehr aufschlussreich. Man kann lediglich feststellen, dass der Zerfall der beiden Verbindungen grundsätzlich verschieden ist. Diese Tatsache ist aber nicht besonders erstaunlich. Interessant ist, dass während des molekularen Zerfalls von *trans*-[ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>) sämtliche Phosphinbruchstücke teilweise zu den entspre-

chenden Phosphinoxidbruchstücken oxidiert werden, während dies beim Zerfall von PP nicht beobachtet werden konnte.

### 1.3.2.5. Röntgenstruktur <sup>37</sup>

Die Kristallstruktur besteht aus einzelnen monomeren Einheiten von *trans*-[ PtHCl(PP) ] ( $1^A$ ). Zwei verschiedene perspektive Ansichten der Verbindung ( $1^A$ ) sind in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 5 : Auswahl von interatomaren Abständen und Winkeln der Verbindung *trans*-[ PtHCl(PP) ] ( $1^A$ )

Pt-Cl	2.397(3)Å	Cl-Pt-P(1)	89.9(1)°
Pt-P(1)	2.282(3)	Cl-Pt-P(2)	93.0(1)
Pt-P(2)	2.278(3)	P(1)-Pt-P(2)	176.2(1)
P(1)-C(19)	1.855(12)	Pt-P(1)-C(19)	111.4(4)
P(1)-C(21)	1.839(7)	Pt-P(1)-C(21)	118.8(3)
P(1)-C(27)	1.817(9)	Pt-P(1)-C(27)	113.4(4)
P(2)-C(20)	1.822(12)	C(19)-P(1)-C(21)	103.5(4)
P(2)-C(33)	1.821(8)	C(19)-P(1)-C(27)	104.2(6)
P(2)-C(39)	1.827(10)	C(21)-P(1)-C(27)	104.2(4)
C(2)-C(19)	1.55(2)	Pt-P(2)-C(20)	112.7(5)
C(11)-C(20)	1.53(2)	Pt-P(2)-C(33)	112.3(3)
		Pt-P(2)-C(39)	118.7(3)
		C(20)-P(2)-C(33)	101.0(5)
		C(20)-P(2)-C(39)	104.6(5)
		C(33)-P(2)-C(39)	105.9(4)
		C(2)-C(19)-P(1)	109.0(8)
		C(11)-C(20)-P(2)	114.4(7)

Die P-Atome sind *trans*-ständig zu einander koordiniert, und zusammen mit dem Cl-Atom ergibt sich eine T-förmige Anordnung ums Pt-Atom. Die Gleichung der besten Ebene durch diese 4 Atome lautet:  $8.93x - 4.91y + 11.36z = 3.68$  (monokline Koordinaten), die dazugehörigen Abweichungen betragen:



Abbildung 5 : Die Röntgenstruktur von *trans*-[ PtHCl(PPh)<sub>2</sub> ] (1<sup>A</sup>)  
Ansicht längs der P(1)-P(2)-Achse

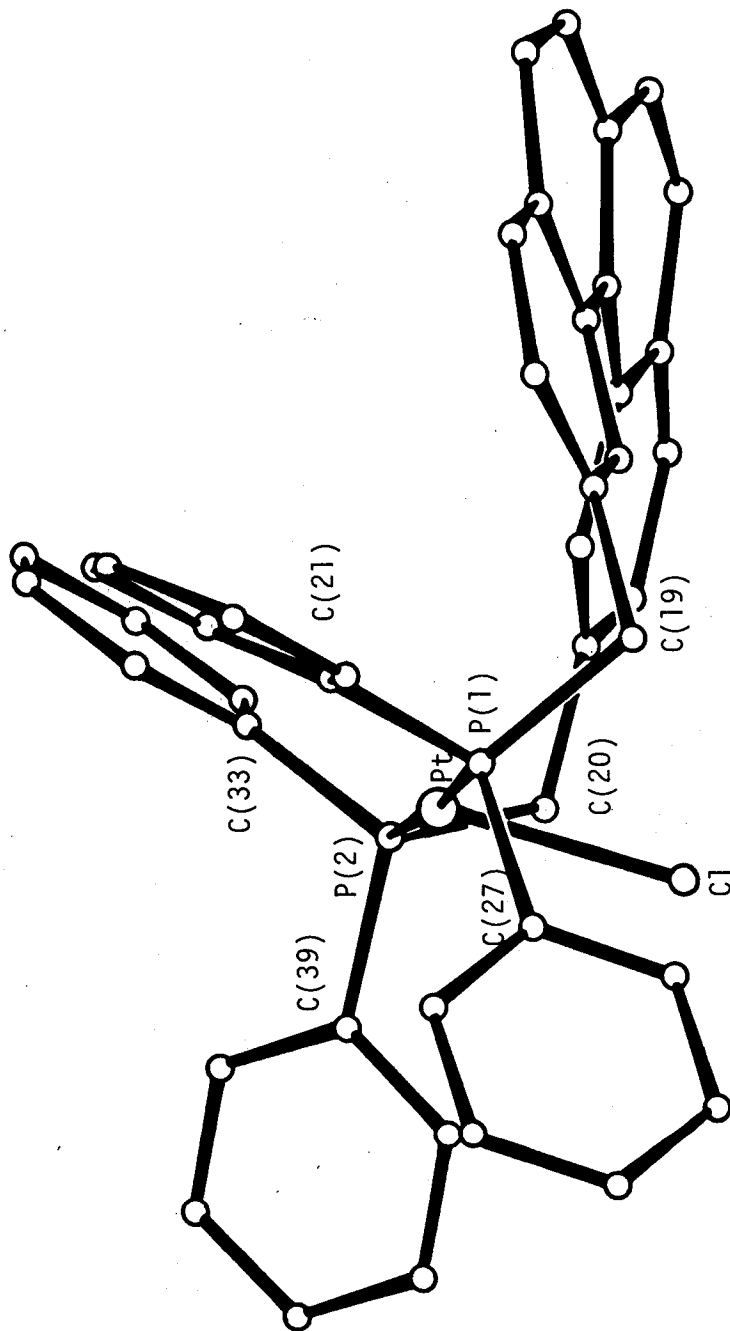
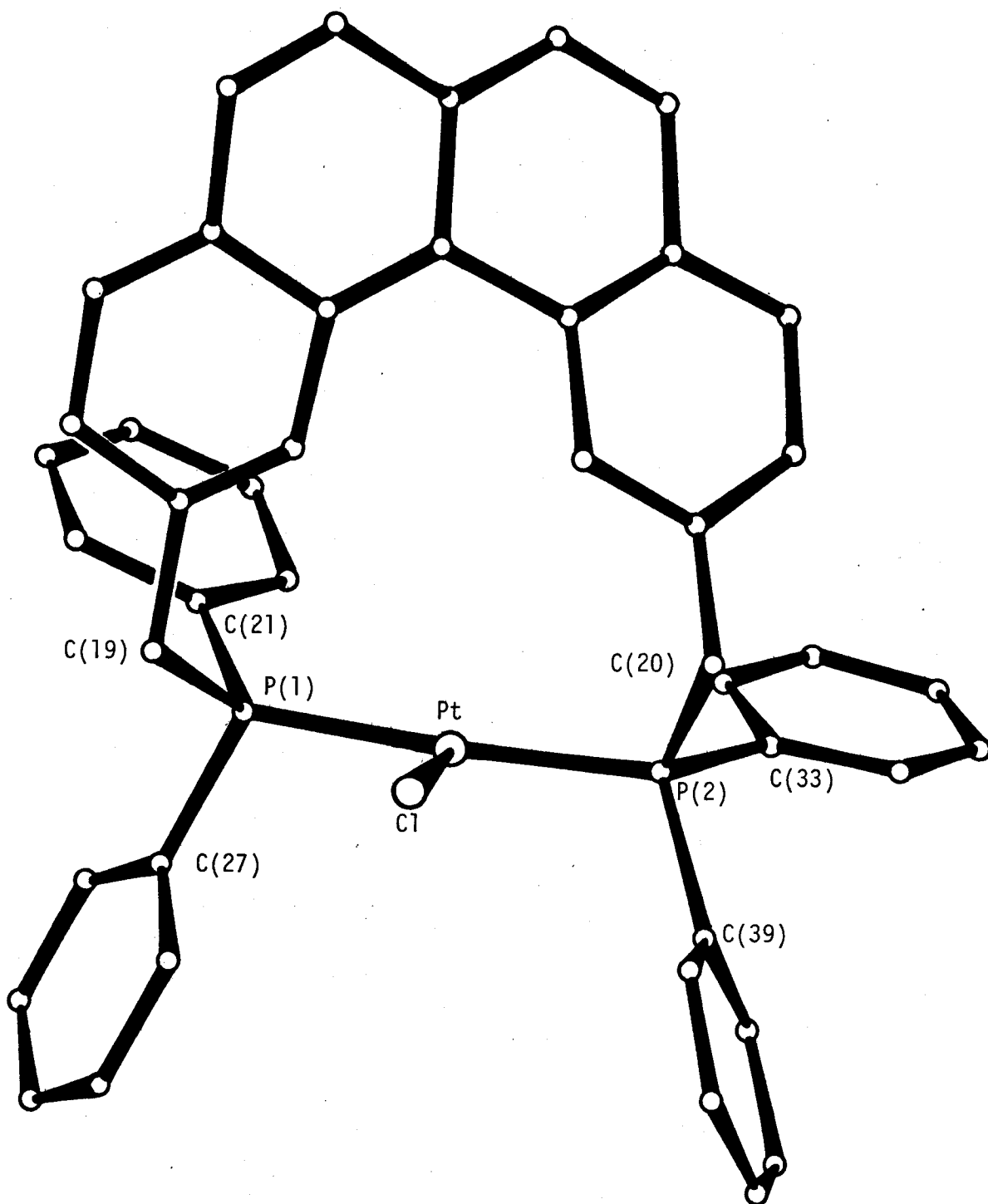


Abbildung 6 : Die Röntgenstruktur von *trans*-[ PtHCl(PP) ] ( $1^A$ )  
Ansicht längs der Cl-Pt-Achse



Pt -0.033(1), Cl 0.001(3), P(1) und P(2) 0.016(3) Å.

Die wichtigsten Struktur-Parameter der analogen Verbindung mit entsprechend einzähnigen Phosphin-Liganden  $trans-[PtHCl(PPh_2Et)_2]$ <sup>38</sup> sind: Bindungslängen [Å] : Pt-Cl 2.422(9), Pt-P(1) 2.267(8), Pt-P(2) 2.269(8); Bindungswinkel [°] : P(1)-Pt-Cl 92.6(4), P(2)-Pt-Cl 94.5(4), P(1)-Pt-P(2) 188.8(3). Die Strukturparameter der beiden Verbindungen stimmen sehr gut miteinander überein.

Die Pt-Cl Bindungslänge (2.397(3)Å) ist um einiges länger als etwa bei  $[PtCl_4]^{2-}$  (2.308(2)Å)<sup>39</sup> oder bei  $trans-[PdCl_2(PP)]$  (2.302(13)Å)<sup>40</sup>. Diese Bindungsverlängerung ist vereinbar mit dem grossen *trans*-Einfluss des Hydrid-H-Atoms.

Die Pt-P Bindungen sind praktisch gleich lang (2.280(3)Å), sie sind bedeutend kürzer als die Pd-P Bindungslängen (2.324(2)Å) von  $trans-[PdCl_2(PP)]$ , und sie gehören zu den kürzeren der *trans*-M-P Bindungslängen der zweiten und dritten Uebergangsmetallreihe. Dieser Tatbestand ist bei allen röntgenografisch untersuchten Platin-Hydrid-Verbindungen beobachtet worden:  $trans-[PtHBr(PEt_3)_2]$ <sup>41</sup>,  $trans-[PtH(CH_2CN)(PPh_3)_2]$ <sup>42</sup>,  $trans-[PtH(O_2CH)(PCy_3)_2]$ ,  $trans-[PtH(O_2COCH_3)(PCy_3)_2]$ <sup>43</sup>,  $trans-[PtH(p-CH_3C_6H_4NNNC_6H_4CH_3-p)(PPh_3)_2]$ <sup>44</sup>,  $trans-[PtH(PhHNNC_3H_6)(PPh_3)_2]BF_4$ <sup>45</sup>. Die Verkürzung der M-P Bindung durch die Koordination eines Hydrids kann am besten anhand der Strukturen von  $trans-[PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2]$  (2.309Å) und  $trans-[PtH(CH_2CN)(PPh_3)_2]$  (2.274Å) veranschaulicht werden<sup>42</sup>. Diese Bindungsänderung wird auf den kleineren strukturellen *cis*-Einfluss des Hydrid-H-Atoms gegenüber dem Cl-Atom zurückgeführt, der mit dem NMR *cis*-Einfluss in Uebereinstimmung steht. Ein qualitatives Mass dafür ist die Kopplungskonstante  $^1J(P,Pt)$ :  $^1J(P,Pt)$  von  $trans-[PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2]$  (2850Hz) und  $trans-[PtH(CH_2CN)(PPh_3)_2]$  (3034Hz). Dieses Phänomen wird natürlich auch bei den Verbindungen  $trans-[PtCl_2(PP)]$  (12<sup>A</sup>) ( $^1J(P,Pt) = 2581Hz$ ) und  $trans-[PtHCl(PP)]$  (1<sup>A</sup>) ( $^1J(P,Pt) = 2990Hz$ ) beobachtet. Der elektronische Mechanismus, durch welchen sich der *cis*-Einfluss auf die Bindungslänge sowie auf die Kopplungskonstante  $^1J(P,Pt)$  auswirkt, ist noch nicht abgeklärt und wird immer noch untersucht.

Sämtliche Versuche, das Hydrid-H-Atom genauer zu lokalisieren, blieben erfolglos.

Der kürzeste Pt...H Kontakt-Abstand ist 2.76Å für Pt...H-C(12). Das Cl-Atom ist im Kontaktabstand innerhalb von 2.67 und 2.96Å mit 4 H-Atomen.

Es handelt sich dabei um die beiden innern H-Atome der Methylengruppen und die beiden nächsten *ortho*-H-Atome der beiden näheren Phenylgruppen.

Die Geometrie des PP-Gerüsts ist derjenigen von früher bestimmten Metall-Komplexen mit PP ähnlich und wird eingehend in Teil II im 4. Kapitel besprochen. Das Benzo[c]phenanthren-Gerüst ist wegen der Wechselwirkung der 1,12-Ringprotonen chiral. Im Kristall findet man die racemische Form vor.

Die Röntgenstruktur von *trans*-[ PtHCl(PP) ] ( $1^A$ ) zeigt zudem, dass die in Abschnitt 1.3.2.2. postulierte Rotation des Cl- und des Hydrid-H-Atoms um die P(1)-P(2)-Achse, die die 4 Benzylprotonen scheinbar äquivalent machen, von der räumlichen Beanspruchung durchaus möglich ist.

### 1.3.3. Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften von Platin-Hydrid-Verbindungen

---

Dieses Kapitel bezweckt einerseits, von den hergestellten Platin-Hydrid-Verbindungen die wichtigsten physikalischen Eigenschaften herauszugreifen, wie sie am Beispiel *trans*-[ PtHCl(PP) ] ( $1^A$ ) eingehend besprochen wurden, sie tabellarisch zusammenzufassen, um andererseits sie mit ähnlichen aus der Literatur bekannten Verbindungen vergleichen zu können.

In den ersten beiden Tabellen sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Daten der Verbindungen [ PtHX(PP) ]<sup>(+)</sup> (Tabelle 6) und [ PtHX(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ] (Tabelle 7) zusammengestellt. In Tabelle 8 findet man die mikroanalytischen Resultate der hergestellten Verbindungen, soweit es möglich war, sie zu isolieren und analysenrein aufzuarbeiten. Ebenfalls in Tabelle 8 sind die wichtigsten IR-Banden und die gemessenen Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen angegeben.

Zu Vergleichszwecken sind im Appendix die aus der Literatur bekannten wichtigsten in einem direkten Zusammenhang stehenden Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 6: Zusammenstellung der <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR Parameter der Verbindungen vom Typ [ PtHX(PP) ]<sup>(+)</sup>

Index X a)	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>31</sup> P-{ <sup>1</sup> H}-NMR	<sup>1</sup> J(P, Pt) [Hz]	δ(H)	<sup>1</sup> J(H, Pt) [Hz]	<sup>2</sup> J(H, P) [Hz]	δ(Benzy1)	<sup>3</sup> J(H, Pt) [Hz]	J(H, P) [Hz]	δ(H <sub>1,12</sub> ) Lsm	δ(P)
(1 <sup>A</sup> )	Cl <sup>-</sup>	-16.28	1287	11.7	4.5	31.2	8.5	10.18	CDC1 <sub>3</sub>	26.2	2990
(2 <sup>A</sup> )	J <sup>-</sup>	-12.04	1343	9.8	4.8	35.2	7.7	10.00	CDC1 <sub>3</sub>	22.6	2902
(3 <sup>A</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-22.61	1318	14.6	4.2	44.8	7.8	9.91	CDC1 <sub>3</sub>	28.1	3066
(4 <sup>A</sup> )	ac	-22.32	-	13.0	4.4	41.0	8.0	10.01	d <sub>6</sub> -Aceton	28.2	3077
		-22.91	1437	13.0	4.4	47.3	7.7	9.90	CDC1 <sub>3</sub>	30.4	2939
		-22.90	1392	12.4	4.0	47.6		9.65	d <sub>6</sub> -Aceton	30.3	2933
(5 <sup>A</sup> )	CH <sub>3</sub> CN	-16.70	1195	12.7	4.3	49.3	7.6	9.64	d <sub>6</sub> -Aceton	32.0	2931
		-16.35	1187	12.7	4.7	48.0	6.7	9.71	CDC1 <sub>3</sub>	24.8	2834
(7 <sup>A</sup> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-5.07	1011	9.8	4.9			9.22	d <sub>6</sub> -Aceton	24.6	2844
(6 <sup>A</sup> )	H <sub>2</sub> O	-22.62	1436	12.2	4.0			9.65	d <sub>6</sub> -Aceton	20.0	2609
(8 <sup>A</sup> )	CO	-4.42	915	12.5	4.7	51.5	8.8	9.59	CDC1 <sub>3</sub>	19.6	2523
		-7.56	773	12.4					d <sub>6</sub> -Aceton	18.6	2524
(9 <sup>A</sup> )	CN <sup>-</sup>	-5.32	817	13.0	4.2	44.9	8.0	9.65	d <sub>6</sub> -Aceton	17.9	2527
(10 <sup>A</sup> )	PPh <sub>3</sub>	-5.45	820	14.0	3.94	43.3	7.9	9.66	CDC1 <sub>3</sub>	22.1	2809
	(trans)	-5.54	822	13.2	3.9	44.0	7.7	9.62	d <sub>6</sub> -Aceton	18.8	2730
		-6.35	743	9.1	3.80			9.52	CDC1 <sub>3</sub>	{ 21.5	2174
(11 <sup>A</sup> )	PPh <sub>3</sub>				3.09	13.1		10.70		22.7	3000
	(cis)				1.79	18.4				6.14	2170
										18.4	2797

a) falls X ungeladen als BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Salz, b) |<sup>2</sup>J(H, P) + <sup>4</sup>J(H, P)| c) -60°C d) -80°C e) -20°C f) -70°C g) nicht aufgelöst h) breit i) δ(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 4.09 <sup>3</sup>J(H, Pt) = 33.2Hz k) <sup>2</sup>J(P, P) = 17.7Hz, <sup>2</sup>J(H, P<sub>trans</sub>) = 159.7Hz (d<sub>6</sub>-Aceton), 159.1Hz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 158.4Hz (CDC1<sub>3</sub>) l) vgl. Abschnitt 2.2. , <sup>2</sup>J(H, P<sub>trans</sub>) = 157.5Hz m) PP n) PPh<sub>3</sub>

Tabelle 7 : Zusammenstellung der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter der Verbindungen vom Typ *trans*-[ P(H)X(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ] (+)

Index	X a)	$^1\text{H}$ -NMR Lsm.	$\delta(\text{H})$	$^1\text{J}(\text{H},\text{Pt})$ [Hz]	$^2\text{J}(\text{H},\text{P})$ [Hz]	$\delta(\text{Benzyl})$	$^3\text{J}(\text{H},\text{Pt})$ [Hz]	$\text{J}(\text{H}_2\text{P})$ b) [Hz]	Lsm.	$\delta(\text{P})$	$^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$ [Hz]
(1 <sup>B</sup> )	Cl <sup>-</sup>	CDCl <sub>3</sub>	-17.04	1260	11.91	4.07	30.74	8.14	CDCl <sub>3</sub>	27.2	3051
(2 <sup>B</sup> )	J <sup>-</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-12.58	1316	9.5	4.33	32.99	7.33	d <sub>6</sub> -Aceton	26.8	3052
(3 <sup>B</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>								CDCl <sub>3</sub>	24.5	2969
(4 <sup>B</sup> )	ac	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> c)	-23.51	1403	11.0	3.85	41.79	e)	CDCl <sub>3</sub>	29.3	3184
(5 <sup>B</sup> )	CH <sub>3</sub> CN	CDCl <sub>3</sub>	-17.61	1150	10.9	3.90	38.7	8.0	d <sub>6</sub> -Aceton	32.1	3055
(7 <sup>B</sup> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> f)	CDCl <sub>3</sub>							CDCl <sub>3</sub>	27.6	2960
(6 <sup>B</sup> )	H <sub>2</sub> O	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> d)	-24.51	1427	11.55	3.94	48	e)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> d,h)	23.0	2731
(8 <sup>B</sup> )	CO								CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> d,h)	30.2	3086
(9 <sup>B</sup> )	PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph g)								CDCl <sub>3</sub>	24.65	2632
									CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> c,h)	24.57	2827
										11.35	2199

- a) falls X ungeladen als BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Salz  
 b)  $|\frac{2}{3}\text{J}(\text{H},\text{P}) + \frac{1}{4}\text{J}(\text{H},\text{P})|$   
 c) -40 °C  
 d) -80 °C  
 e) breit  
 f)  $\delta(\text{C}_2\text{H}_4) = 3.53$ ,  $^3\text{J}(\text{H},\text{Pt}) = 36\text{Hz}$   
 g)  $\text{J}(\text{P},\text{P}) = 17.7\text{Hz}$   
 h) d<sub>6</sub>-Aceton-Kapillare  
 i) P *cis* zu H  
 k) P *trans* zu H

**Table 8 :** Analytische Parameter der Komplexe  $[\text{PtHX}(\text{PP})]^{(+)}$ , bzw.  $[\text{PtHX}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]^{(+)}$   
(geladene Komplexe als  $\text{BF}_4^-$ -Salz)

Index	Komplex	IR	Smp.	Mikroanalyse							
				Salz	$\nu_{\text{Pt-H}} [\text{cm}^{-1}]$	C [%]	H [%]	P [%]	X [%]	MG	
(1 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtHCl(PP)]	KBr	>300		61.62 (61.71)	4.15 (4.13)				Cl:4.26 (Cl:4.14)	882 (856.5)
(2 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtHJ(PP)] a)	CsBr	293 d)		52.44 (51.78)	3.64 (3.65)	6.03 (6.07)			J:13.02 (J:12.43)	1000.3 (1020.6)
(3 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(NO <sub>3</sub> )(PP)]	CsBr	222 d)		59.59 (59.86)	4.05 (4.00)	6.76 (7.02)			N:1.39 (N:1.59)	874 (882.8)
(4 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(ac)(PP)] <sup>+</sup>	KBr	1665c) 183 d)		58.23 (58.46)	4.17 (4.28)	6.27 (6.42)				959 (965.7)
(5 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CH <sub>3</sub> CN)(PP)] <sup>+</sup>	KBr	2320b) 155 d)		58.15 (28.24)	4.08 (4.04)	6.29 (6.53)			N:1.42 (N:1.48)	923 (948.7)
(8 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CO)(PP)] <sup>+</sup>	KBr	2075c) 170 d)		57.47 (57.77)	4.00 (3.77)	5.60 (6.62)				914 (849.1)
(10 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(PPh <sub>3</sub> )(PP)] <sup>+</sup>	KBr	208 d)		63.49 (63.65)	4.36 (4.31)					894.4 (1169.9)
(11 <sup>A</sup> )	<i>c</i> -[PtH(PPh <sub>3</sub> )(PP)] <sup>+</sup>	KBr	220 d)		63.15 (63.65)	4.40 (4.31)					870.6 (1169.9)
(1 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtHCl(PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	KBr	215 - 217		58.12 (58.20)	4.46 (4.50)				Cl:4.47 (Cl:4.52)	792 (784.2)
(2 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtHJ(PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	CsBr	208 - 209		52.09 (52.12)	4.08 (4.03)	6.89 (7.07)			J:14.40 (J:14.49)	876 (875.6)
(4 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtH(ac)(PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>		115 d)		55.09 (55.09)	4.59 (4.62)	6.73 (6.93)				892 (893.6)
(5 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CH <sub>3</sub> CN)(PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	CsBr	2330b) 142 d)		54.65 (54.81)	4.38 (4.37)				N:1.62 (N:1.60)	868 (876.6)

a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Addukt b)  $\nu_{\text{CN}}$  c)  $\nu_{\text{CO}}$  d) Zersetzung

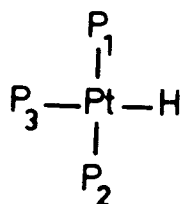
2. NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON PLATIN-TRISPHOSPHIN-HYDRID-KOMPLEXEN :  $[ \text{PtHP}_1\text{P}_2\text{P}_3 ]^+$

---

2.1.  $[ \text{PtH}(\text{PPh}_3)_3 ]^+$

---

Schon lange ist bekannt, dass Platin(II)-Hydride durch Protonierung, bzw. oxidative Addition von den Platin(0)-Verbindungen  $[ \text{Pt}(\text{PR}_3)_n ]$  ( $n = 2,3,4$ ) mit einer Reihe von Säuren hergestellt werden können. Ein solches Reaktionsprodukt ist die Verbindung  $[ \text{PtH}(\text{PPh}_3)_3 ](\text{CF}_3\text{COO})_2\text{H}$ <sup>46</sup>, die von *Roundhill* erstmals NMR-spektroskopisch untersucht worden ist. Es gelang ihm dabei nicht, das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum vollständig zu interpretieren, erstens mangels vernünftiger <sup>31</sup>P-NMR Daten, und zweitens ergab sich eine Diskrepanz zwischen den Hauptlinien und den dazugehörigen Satelliten beim Berechnen des Spektrums. Es handelt sich dabei um ein AB<sub>2</sub>X-, bzw. um ein AB<sub>2</sub>MX-System.

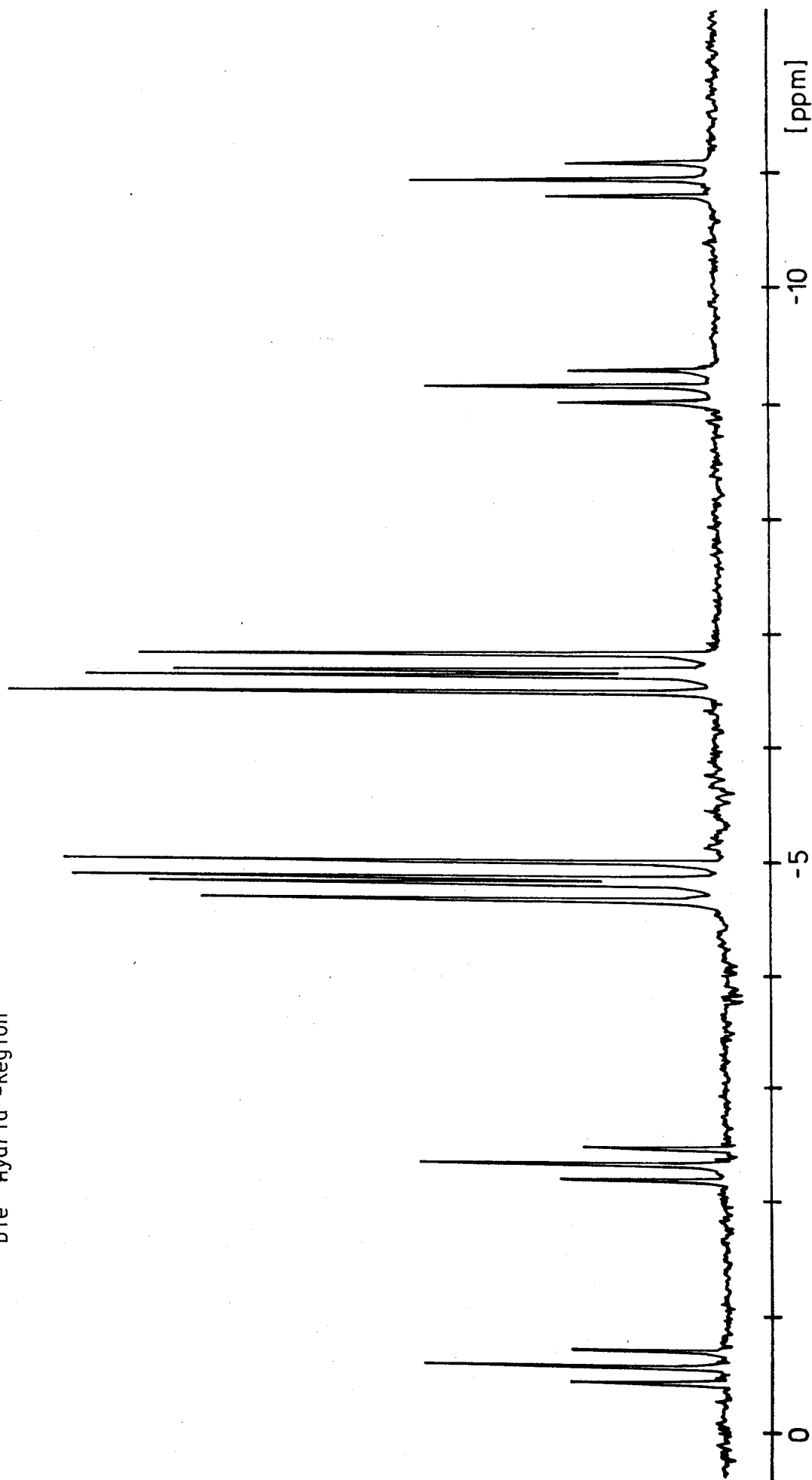


Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von  $[ \text{PtH}(\text{PPh}_3)_3 ]\text{BF}_4$  (4<sup>C</sup>) ist noch einmal gemessen worden, und die Hydrid-Region davon in Abbildung 7 dargestellt. Die Spektren von  $[ \text{PtHX}(\text{PPh}_3)_3 ]\text{X}$  sind alle identisch für  $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{NO}_3^-, (\text{CF}_3\text{COO})_2\text{H}^-$  wegen des starken ionischen Charakters der Verbindung mit einem nur schwachen bzw. nichtkoordinierenden Anion. Es fällt dabei auf, dass die Hauptlinien nicht wie erwartet in zwei Triplette, sondern in zwei Doppeldublette aufgespalten sind, im Gegensatz zu den Satelliten. Das Berechnen des Spektrums<sup>47</sup> führt zur genauen Ueberlappung der Hauptlinien mit den folgenden NMR-Parametern:  ${}^2\text{J}(\text{H},\text{P}_1) = {}^2\text{J}(\text{H},\text{P}_2) = 17\text{Hz}$ ,  ${}^2\text{J}(\text{H},\text{P}_3) = 160\text{Hz}$ . Die entsprechenden Kopplungskonstanten können auch aus den Satelliten berechnet werden, wobei man  ${}^2\text{J}(\text{H},\text{P}_1) = {}^2\text{J}(\text{H},\text{P}_2) = 13\text{Hz}$  als genaueste Lösung erhält. Diese Diskrepanz von 4Hz bedarf einer Erklärung, und es gelang *Roundhill* nicht, das Problem zu lösen, nachdem folgende Möglichkeiten ausser Betracht fielen:

- P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> sind nicht äquivalent wegen einer Anionenassoziation. Eine



Abbildung 7 : Das 90 MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$  ( $4^\circ\text{C}$ )  
Die "Hydrid"-Region



Röntgenstruktur von  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2\text{H}$  <sup>48</sup> zeigt, dass die drei P-Atome mit dem Pt-Atom genau in einer Ebene liegen ( $P_1\text{-Pt-}P_3 = 99.6(2)^\circ$ ,  $P_2\text{-Pt-}P_3 = 100.6(2)^\circ$ ,  $\text{Pt-}P_1 = 2.315(7)\text{\AA}$ ,  $\text{Pt-}P_2 = 2.309(7)\text{\AA}$ ,  $\text{Pt-}P_3 = 2.363(7)\text{\AA}$ ). Das Anion liegt viel zu weit vom Metallzentrum weg, um einen koordinativen Einfluss ausüben zu können.

- Es handelt sich um ein Pt(IV)-Dihydrid.
- Es besteht ein Gleichgewicht  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]\text{X} \rightleftharpoons [\text{PtH}(\text{PPh}_3)_2\text{X}] + \text{PPh}_3$

Spätere Berechnungen von *Dixon* <sup>49</sup> lösten einen Teil des Problems, und zwar gelingt es, eine Übereinstimmung des Spektrums in den Hauptlinien und in den Satelliten herbeizuführen, wenn man die Vorzeichen der Kopplungskonstanten bei den Berechnungen mitberücksichtigt. Im Falle von  $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_3]^+$  (<sup>11E</sup>) gibt das berechnete Spektrum die relativen Vorzeichen von  $^2J(\text{H,P})$ ,  $^2J(\text{H,P}_{1,2})$  und  $^2J(\text{P}_{1,2},\text{P}_3)$  sowohl auch diejenigen von  $^1J(\text{P}_3,\text{Pt})$ ,  $^1J(\text{P}_{1,2},\text{Pt})$  und  $^1J(\text{H,Pt})$ , aber ohne eine weitere Information gelingt es nicht, die absoluten Vorzeichen der beiden Gruppen zu bestimmen. Bezogen auf die absolut bestimmten Vorzeichen von *trans*- $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$  (<sup>1E</sup>) <sup>50</sup> ( $^1J(\text{H,Pt})$  positiv,  $^2J(\text{H,P})$  negativ) ist es sinnvoll, der ersten Gruppe Kopplungskonstanten ein negatives und der zweiten Gruppe ein positives Vorzeichen zuzuordnen. Zu den Berechnungen des Spektrums von  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]^+$  fehlten den Autoren einzig noch die genauen <sup>31</sup>P-NMR Daten. Die einzigen Bedingungen, um das berechnete <sup>1</sup>H-NMR Spektrum mit dem experimentell beobachteten in Übereinstimmung zu bringen, sind allerdings

$$\delta(\text{P}_{1,2},\text{P}_3) < 0.6\text{ppm} \quad (\delta(\text{P}_{1,2},\text{P}_3) = \text{Differenz der chemischen Verschiebungen von } \text{P}_{1,2} \text{ und } \text{P}_3)$$

$$1/2 [ J(\text{P}_3,\text{Pt}) - J(\text{P}_{1,2},\text{Pt}) ] > 250\text{Hz.}$$

Eine genaue Untersuchung des <sup>31</sup>P-NMR Spektrums sollte nun die letzte Unklarheit aus dem Wege schaffen.

Das theoretische Spektrum ist ein AB<sub>2</sub>-System für die Hauptlinien und ein AB<sub>2</sub>X-System für die <sup>195</sup>Pt-Satelliten. Bekanntlich hat ein AB<sub>2</sub>-System 9 Linien <sup>51</sup>. Die wichtigsten Merkmale des AB<sub>2</sub>-Systems sind :

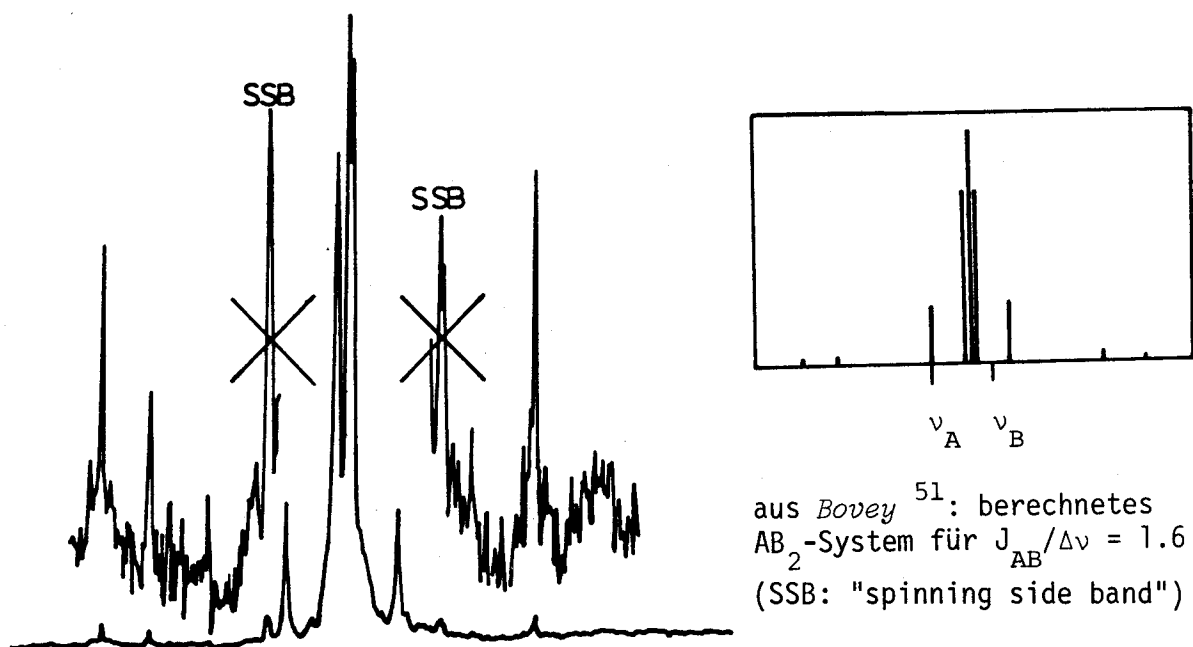
1. Die chemische Verschiebung von  $\text{P}_3$ ,  $\nu_A$ , ist gegeben durch die dritte Linie des AB<sub>2</sub>-Systems,
2. Die chemische Verschiebung von  $\text{P}_{1,2}$ ,  $\nu_B$ , ist gegeben durch den Mittelwert

von Linie 5 und 7,

3. Die Kopplungskonstante  $J_{AB}$  ( ${}^2J(P_{1,2}, P_3)$ ) ist durch folgende Gleichung gegeben :  $J_{AB} = 1/3 [ (\nu_8 - \nu_6) + (\nu_4 - \nu_1) ]$

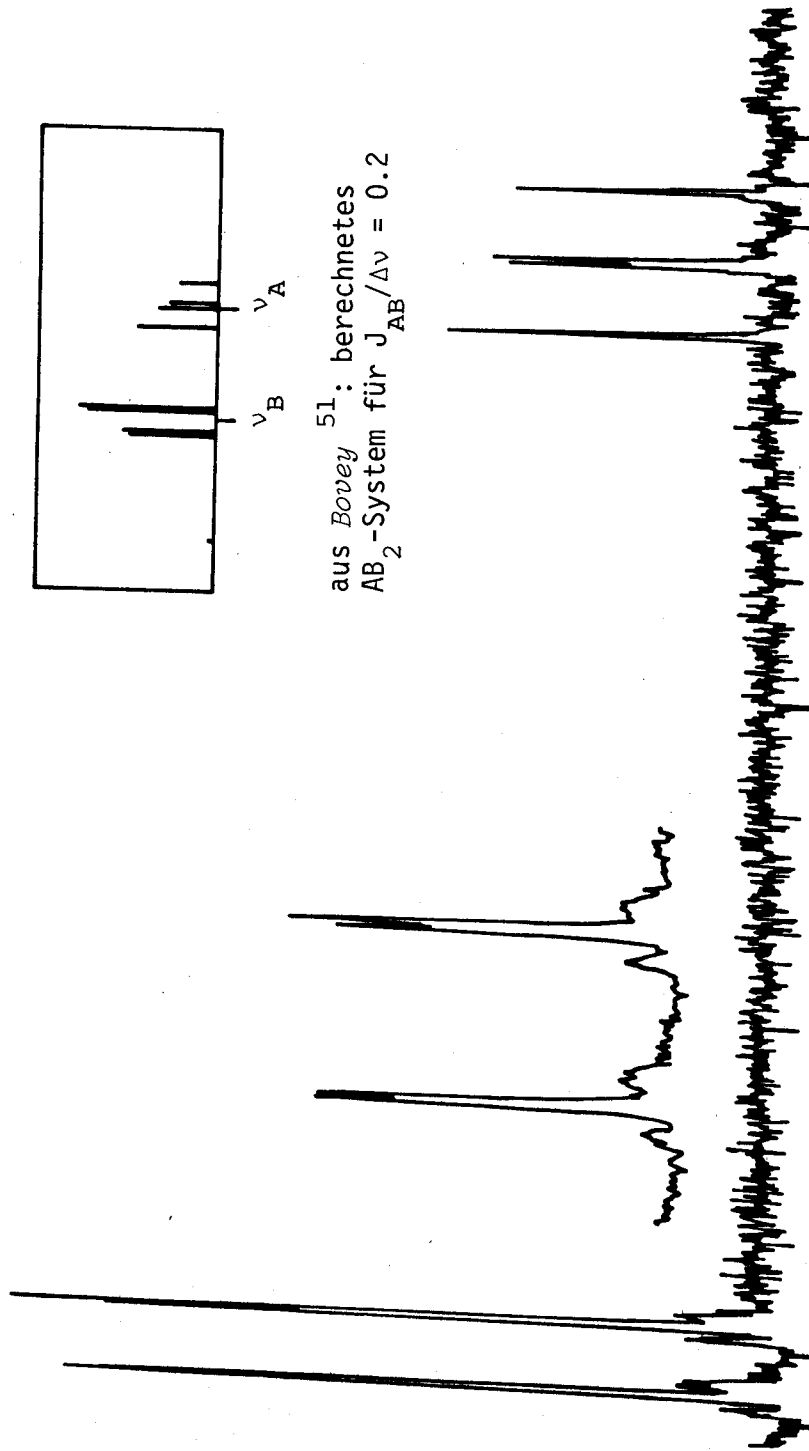
Es gelang nun, unter optimalen Bedingungen ein  ${}^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$  ( $4^\text{C}$ ) in  $\text{CDCl}_3$  aufzunehmen. Wiederum beobachtet man verschiedene Liniensysteme in den Hauptlinien (Abbildung 8) wie in den Satelliten (Abbildung 9).

Abbildung 8 : Das  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$  ( $4^\text{C}$ ), Hauptlinien, ein  $\text{AB}_2$ -System



Vom  $\text{AB}_2$ -System der Hauptlinien sind von den 9 Linien 8 beobachtbar, was eine direkte Zuordnung der einzelnen Linien ermöglicht und somit auch die Bestimmung der chemischen Verschiebungen von  $P_{1,2}$  und  $P_3$ . Die sogenannte Kombinationslinie, die 9. Linie, kann nicht beobachtet werden. Sie stammt von einem Uebergang, der einem gleichzeitigen Wechsel der Spinzustände der drei Kerne entspricht. Sie ist so schwach, dass sie selten beobachtet wird. Analog gelingt es, bei den Satelliten die chemischen Verschiebungen von  $P_{1,2}$  und  $P_3$ , sowie die Kopplungskonstanten  ${}^2J(P_{1,2}, P_3)$ ,  ${}^1J(P_{1,2}, \text{Pt})$  und  ${}^1J(P_3, \text{Pt})$  direkt aus dem Spektrum herauszulesen, indem man das  $\text{AB}_2\text{X}$ -System in zwei

Abbildung 9 : Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$  ( $4^\circ\text{C}$ ), "low field" Satelliten, die eine Hälfte eines  $\text{AB}_2\text{X}$ -Systems



AB<sub>2</sub>-Systeme unterteilt.

In Tabelle 9 sind sämtliche NMR-Parameter, die direkt aus dem Spektrum herausgelesenen Werte, die durch Computer-Simulation und -Iteration<sup>47</sup> und die von *Dixon*<sup>49</sup> berechneten Werte zusammengestellt.

Tabelle 9 : <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR Parameter von [ PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ]<sup>+</sup> (4<sup>C</sup>)

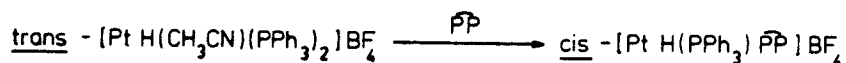
	direkt aus dem Spektrum herausge- lesene Werte		berechnete Werte (47)		berechnete Werte nach <i>Dixon</i> (49)	
	[Hz]	[ppm]	[Hz]	[ppm]	[Hz]	[ppm]
<u><sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)</u>						
(H)	-513.9	-5.71	-513.9	-5.71	-516.6	-5.74
<sup>1</sup> J(H,Pt)	774.2		+774.3(1)		+775(1)	
<sup>2</sup> J(H,P <sub>1</sub> )= <sup>2</sup> J(H,P <sub>2</sub> )	12.5		-12.6(1)		-12.5(3)	
<sup>2</sup> J(H,P <sub>3</sub> )	159.6		+159.9(1)		160.0(5)	
<u><sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>)</u>						
δ(P <sub>1</sub> )=δ(P <sub>2</sub> )	829.2	22.8	829.2	22.8	a)	
δ(P <sub>3</sub> )	840.5	23.1	840.5	23.1	a)	
<sup>2</sup> J(P <sub>1</sub> ,P <sub>3</sub> )= <sup>2</sup> J(P <sub>2</sub> ,P <sub>3</sub> )	18.5		-18.6(1)		+18.2(2)	
<sup>1</sup> J(P <sub>1</sub> ,Pt)= <sup>1</sup> J(P <sub>2</sub> ,Pt)	2818.7		+2818.8(1)		a)	
<sup>1</sup> J(P <sub>3</sub> ,Pt)	2219.2		+2219.2(1)		a)	

a) nicht beobachtet

Die berechneten Spektren stimmen sehr gut mit den experimentell beobachteten überein. Die Berechnungen haben gezeigt, dass es in diesem konkreten Fall ([ PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ]<sup>+</sup>) entscheidend ist, dass bei den Berechnungen ebenfalls das Vorzeichen der Kopplungskonstanten berücksichtigt werden muss.

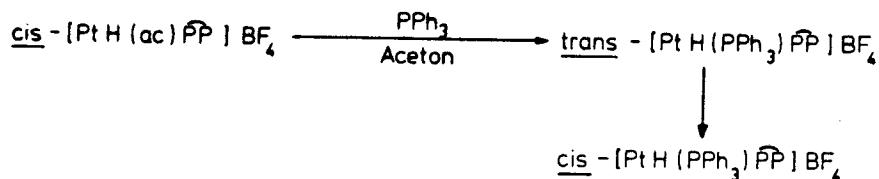
2.2.  $[ \text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{PP}) ]^+$

Die Austauschreaktion von  $\text{trans}-[ \text{PtH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2 ]\text{BF}_4$  ( $6^{\text{C}}$ ) mit PP

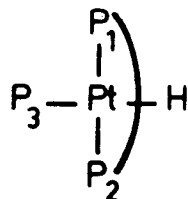


liefert nicht wie erwartet den entsprechenden PP-Komplex  $\text{trans}-[ \text{PtH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PP}) ]\text{BF}_4$  ( $5^{\text{A}}$ ), sondern es entsteht praktisch vollständig der Komplex  $\text{cis}-[ \text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{PP}) ]\text{BF}_4$  ( $11^{\text{A}}$ ) neben Spuren des entsprechenden  $\text{trans}$ -Komplexes  $\text{trans}-[ \text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{PP}) ]\text{BF}_4$  ( $10^{\text{A}}$ ) <sup>26</sup>.

Die Verbindung ( $10^{\text{A}}$ ) kann umgekehrt von  $\text{trans}-[ \text{PtH}(\text{ac})(\text{PP}) ]\text{BF}_4$  ( $4^{\text{A}}$ ) aus durch Zugabe von einem Mol  $\text{PPh}_3$  in Aceton erhalten werden. Es erfolgt anschliessend eine unerwartete Isomerisierung zum  $\text{cis}$ -Komplex, die praktisch quantitativ abläuft.

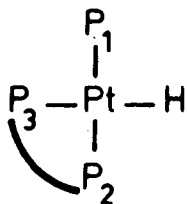


Die Charakterisierung von  $\text{trans}-[ \text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{PP}) ]\text{BF}_4$  ( $10^{\text{A}}$ ) erfolgt mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie und einer Elementaranalyse. Die Verbindung muss unmittelbar nach Zugabe von  $\text{PPh}_3$  mit Aether bei erniedrigten Temperaturen ausgefällt werden, damit die  $\text{trans-cis}$ -Isomerisierung unterbunden werden kann.



Man erhält dabei folgende NMR Parameter:  $^1\text{H-NMR}$  ( $90\text{MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta(\text{H}) = -5.54$ ,  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}_{1,2}) = 13\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}_3) = 158\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{H},\text{Pt}) = 822\text{Hz}$ ;  
 $^{31}\text{P-NMR}$  ( $d_6$ -Aceton) :  $\delta(\text{P}_{1,2}) = 18.8$ ,  $\delta(\text{P}_3) = 21.5$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_{1,2},\text{Pt}) = 2730\text{Hz}$ ,  
 $^1\text{J}(\text{P}_3,\text{Pt}) = 2174\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{P}_{1,2},\text{P}_3) = 18\text{Hz}$ .

Die Verbindung  $\text{cis}-[ \text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{PP}) ]\text{BF}_4$  ( $11^{\text{A}}$ ) wird ebenfalls mit Hilfe der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR und  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie und einer Elementaranalyse charakterisiert.



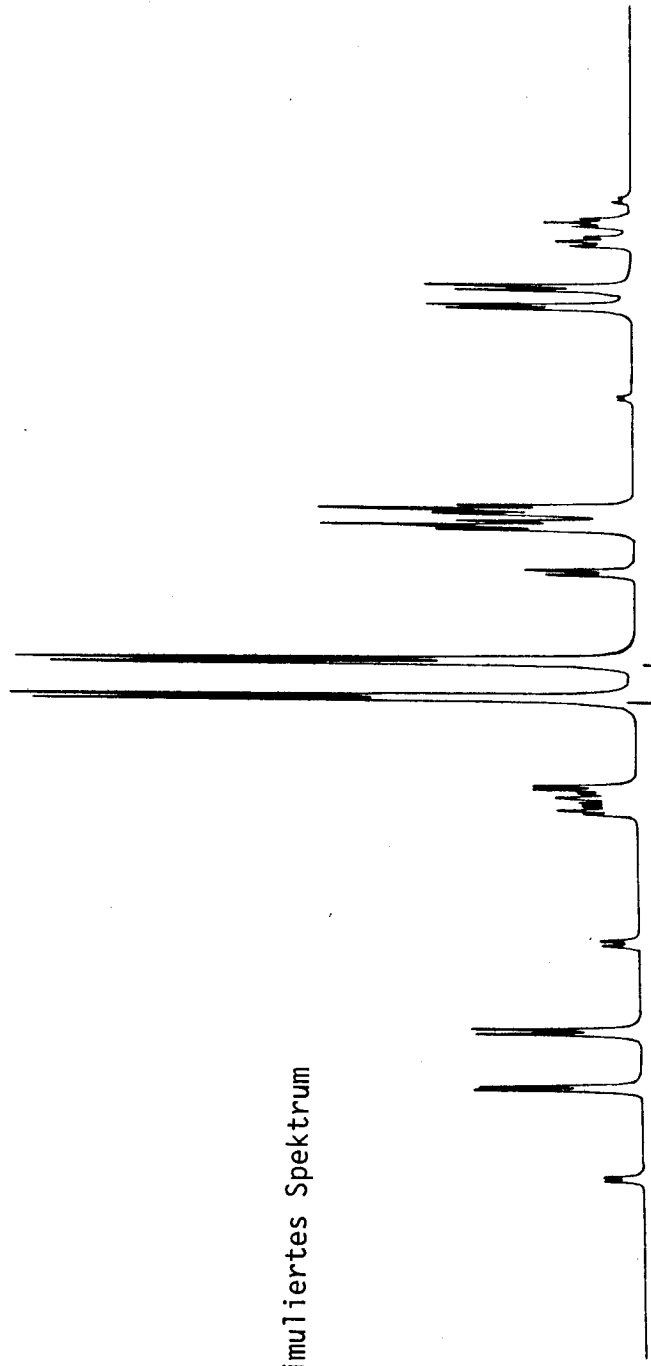
Das unter "off resonance" Bedingungen aufgenommene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von (11<sup>A</sup>) ist in Abbildung 10 dargestellt. Das Spektrum ist insofern interessant, als es sich in diesem Fall um ein ABCMX-System handelt. Das experimentell beobachtete Spektrum ist dem simulierten in Abbildung 10 gegenübergestellt. Das Spektrum wurde unter "off resonance" Bedingungen aufgenommen, da es einerseits nicht möglich war, ein vollständig  $\{^1\text{H}\}$ -entkoppeltes Spektrum zu erhalten, und andererseits man damit die grundsätzliche Struktur  $[\text{PtHP}_1\text{P}_2\text{P}_3]^+$  beweisen kann. Zudem kann auch die grosse *trans*-Kopplung  $^2\text{J}(\text{P}_3, \text{H})$  sichtbar gemacht werden. Die Simulationen<sup>47</sup> ergaben folgende  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter:  $\delta(\text{P}_1) = 18.42$ ,  $\delta(\text{P}_2) = 27.68$ ,  $\delta(\text{P}_3) = 6.14$ ,  $^2\text{J}(\text{P}_1, \text{P}_2) = 338\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{P}_1, \text{P}_3) = 18\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{P}_2, \text{P}_3) = 15\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_1, \text{Pt}) = 2797\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_2, \text{Pt}) = 3000\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_3, \text{Pt}) = 2170\text{Hz}$ . Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten können nicht direkt aus der Simulation bestimmt werden. Die Verbindung *cis*- $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{PP})]\text{BF}_4$  (11<sup>A</sup>) muss sehr gespannt sein, was sich auf die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten auswirkt. Diese Tatsache und ein Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter von  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]^+$  (4<sup>C</sup>) ermöglichte die getroffene Zuordnung der einzelnen chemischen Verschiebungen zu den entsprechenden P-Atomen.

Die Hydrid-Region des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums von *cis*- $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{PP})]\text{BF}_4$  (11<sup>A</sup>) ist in Abbildung 11 dargestellt. Man erhält ein ähnliches Aufspaltungsmuster, wie es für die *trans*-Verbindung (10<sup>A</sup>) beobachtet worden ist, mit dem Unterschied, dass zusätzlich sämtliche Linien noch einmal aufgespalten sind. Eine Computer-Simulation<sup>47</sup> hat ergeben, dass die kleine Aufspaltung (ca. 2Hz) nicht von der Verschiedenartigkeit der drei P-Atome  $\text{P}_1$ ,  $\text{P}_2$  und  $\text{P}_3$  her stammt, sondern von einer zusätzlichen H-H Kopplung. Durch selektive Entkopplungsexperimente ist es dann auch gelungen, zu zeigen, dass das Hydrid mit einem Proton der *cis*-ständigen Benzylgruppe ( $\text{P}_2$ ) gekoppelt ist:  $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2\text{Hz}$ .

Die NMR-Parameter der Verbindungen (10<sup>A</sup>) und (11<sup>A</sup>) vom Ligandengerüst werden gesondert in Kapitel 4 im Teil II behandelt werden.

Abbildung 10 : Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *cis*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](PF<sub>4</sub><sup>-</sup>) unter "off resonance" Bedingungen

a) simuliertes Spektrum



b) gemessenes Spektrum

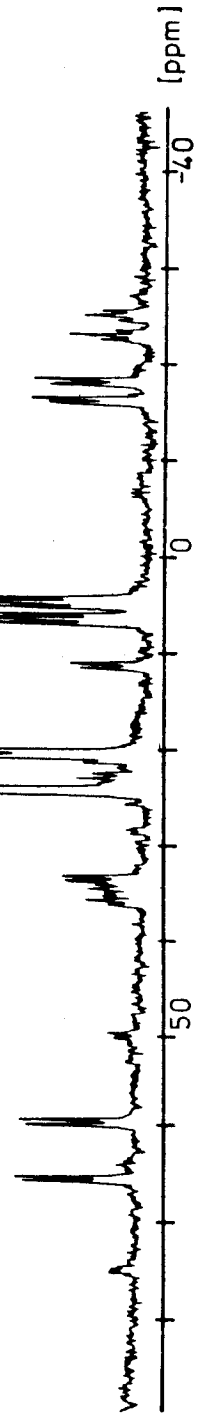
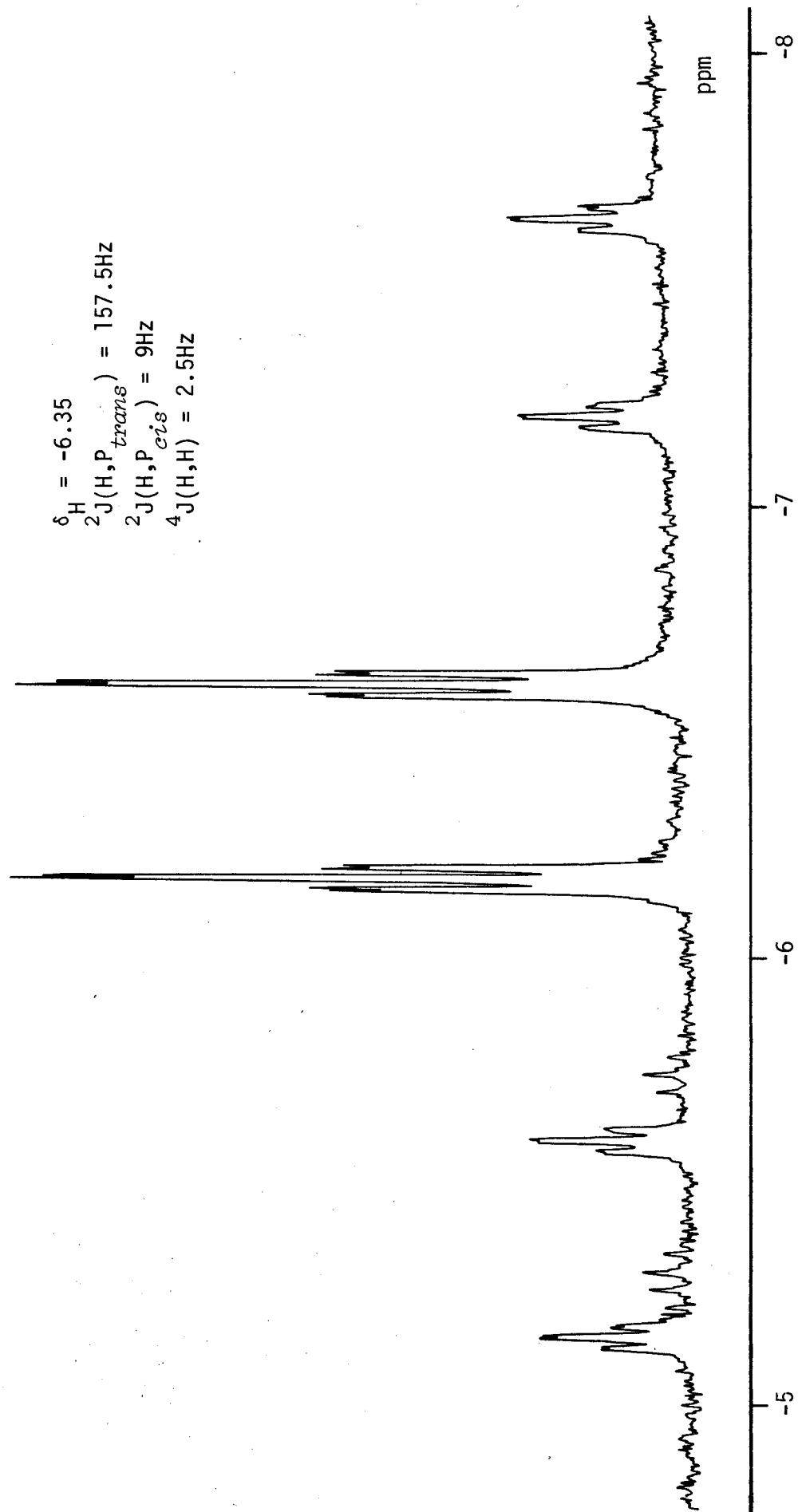




Abbildung 11 : Das 360MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (Hydrid-Region) von *cis*-[ PtH(PPh<sub>3</sub>) (PP) ] BF<sub>4</sub> (11<sup>A</sup>)



### 3. EINKERNIGE PLATIN-DIHYDRID-VERBINDUNGEN

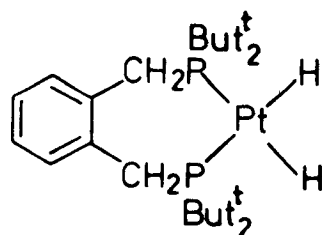
#### 3.1. Einleitung

Seit der Entdeckung von  $trans-[PtHCl(PEt_3)_2]$  ( $1^E$ )<sup>28</sup> sind unzählige Platin(II)metall-Hydride mit tertiären Phosphinen als stabilisierende Liganden hergestellt worden. Der häufigste Verbindungstyp ist  $trans-[PtHXL_2]$  (+) (X = anionischer oder radikalischer Ligand). *Cis*-Monohydrid-Verbindungen sind sehr selten und können nur durch sehr ungewöhnliche Methoden mit chelierenden *cis*-verbrückenden Liganden hergestellt werden.

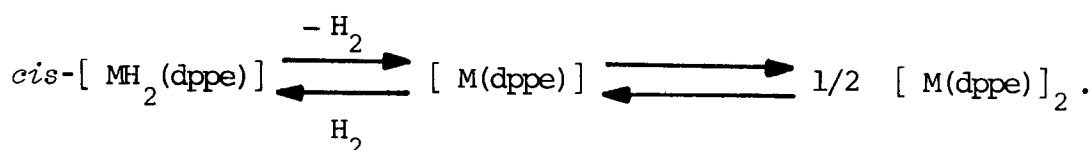
Dihydrid-Verbindungen vom Typ  $[PtH_2(PR_3)_n]$  (R = Ph, Et ; n = 2,3,4) sind schon seit langem postuliert<sup>52,53</sup>, jedoch nie genauer untersucht worden.

*Trans*-Platin-Dihydrid-Verbindungen gelten gewöhnlich als instabil, z.B. die Verbindungen  $trans-[PtH_2(PEt_3)_2]$  ( $11^E$ ) und  $trans-[PtH_2(PPh_3)_2]$ <sup>54,55</sup>, aber es ist gezeigt worden, dass für grosse sperrige Liganden, wie z.B.  $PCy_3$ <sup>54,56,57</sup>,  $PBut_2^tR$ ,  $PBut^tR_2$  (R = Me, Et,  $But^n$ ,  $CH_2Ph$ , Prop)<sup>54</sup> stabile kristalline Platin-Dihydrid-Verbindungen erhalten werden können. Von der Verbindung  $trans-[PtH_2(PCy_3)_2]$  ist sogar eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden<sup>58</sup>.

Später ist es *Shaw* auch gelungen, die erste *cis*-Dihydrid-Verbindung



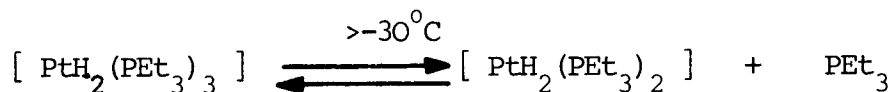
herzustellen<sup>55</sup>. *Otsuka* hat dann die von *Shaw* durchgeführte Reaktion verallgemeinert und eine ganze Reihe von *cis*-Dihydrid-Verbindungen hergestellt<sup>59</sup>. Die *cis*-Anordnung von Hydrid Liganden ist nicht ungewöhnlich für Uebergangsmetall-Hydride mit Koordinationszahlen 6 und grösser. Somit kann die Seltenheit von *cis*-Dihydriden bei  $d^8$ -Metallen nicht der geometrischen Anordnung zugeschrieben werden, welche eine vereinfachte *cis*-Eliminierung von  $H_2$  ermöglichen würde, wie etwa für die Reaktion<sup>59</sup>



Weil der *trans*-Einfluss des Hydrid-H-Liganden grösser ist als derjenige von tertiären Phosphinen (auch Trialkylphosphinen) <sup>60</sup>, erwartet man, dass die *cis*-Dihydrid-Verbindungen elektronisch stabiler sind als die entsprechenden *trans*-Verbindungen <sup>59</sup> (vgl. Abschnitt 6.4.).

3.2. *trans*-[ PtH<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (11<sup>E</sup>)

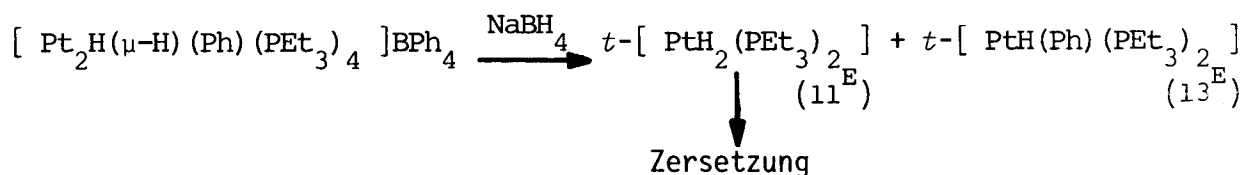
Die Verbindung [ PtH<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] ohne genauere Spezifizierung der räumlichen Anordnung der Liganden wurde erstmals von *Muetterties* im folgenden Dissoziationsgleichgewicht erwähnt <sup>52</sup>.



Sie wurde ebenfalls von *Show* erwähnt und als instabil bezeichnet <sup>54,55</sup>. Kürzlich ist sie von *Stone* erwähnt worden <sup>61,62</sup>, und zwar entsteht die Verbindung *trans*-[ PtH<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (11<sup>E</sup>) aus der Reaktion von [ (PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(COD)Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] mit molekularem H<sub>2</sub> bei Raumtemperatur. Bezeichnenderweise sind keine physikalischen Angaben (NMR-Daten) publiziert worden. Führt man die gleiche Reaktion bei -80°C in Toluol durch, so bildet sich vermutlich die entsprechende *cis*-Verbindung *cis*-[ PtH<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (12<sup>E</sup>) <sup>63</sup>.

Eine genaue Untersuchung dieses wichtigen Tatbestandes ist zur Zeit im Gange, wäre dies doch das erste Beispiel von einer Platin-Hydrid-Verbindung, die sowohl in der *cis*- und der *trans*-Konfiguration beobachtet worden ist.

Wie im Abschnitt 5.2.5. gezeigt wird, gelingt es ebenfalls, die Verbindung *trans*-[ PtH<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (11<sup>E</sup>) durch eine Spaltungsreaktion von [ Pt<sub>2</sub>H(μ-H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ]BPh<sub>4</sub> mit NaBH<sub>4</sub> in THF, bzw. Aceton herzustellen.

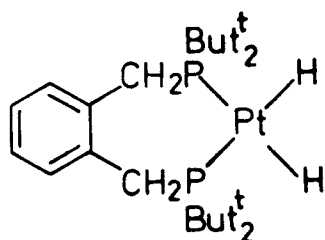


In THF ist die Verbindung (11<sup>E</sup>) genügend stabil, um die wichtigsten NMR Parameter bei Raumtemperatur zu erhalten. Die entnommenen Daten stammen aus einer Mischung von (11<sup>E</sup>) und (13<sup>E</sup>), da es bisher noch nicht gelungen ist, die beiden

Verbindungen von einander zu trennen.

Das "off resonance"  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $\text{trans}-[\text{PtH}_2(\text{PEt}_3)_2]$  ( $11^{\text{E}}$ ) ( $d_8$ -THF :  $\delta = 28.7$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt}) = 2790\text{Hz}$ ) spaltet das Hauptsignal in ein Triplett auf, ein bereits entscheidender Hinweis für ein Dihydrid-Verbindung. Das 90MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von ( $11^{\text{E}}$ ) ergibt die folgenden NMR-Parameter:  $\delta(\text{H}) = -2.87$ ,  $^1\text{J}(\text{H},\text{Pt}) \approx 800\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}_{\text{cis}}) = 18.6\text{Hz}$ .

Die Kopplung  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 18.6\text{Hz}$  gibt Auskunft über die Geometrie des Komplexes und bestätigt die gemachte Zuordnung der  $\text{trans}$ -Konfiguration, da man für die entsprechende  $\text{cis}$ -Verbindung zusätzlich eine Kopplung  $140\text{Hz} < ^2\text{J}(\text{H},\text{P}_{\text{trans}}) < 200\text{Hz}$  erwarten würde <sup>63</sup>. Für die Verbindung



betragen die entsprechenden NMR Parameter <sup>55</sup>:  $\delta(\text{H}) = -4.00$ ,  $|^2\text{J}(\text{H},\text{P}_{\text{trans}})| = 165\text{Hz}$ ,  $|^2\text{J}(\text{H},\text{P}_{\text{cis}})| = 22\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{H},\text{Pt}) = 1008\text{Hz}$ .

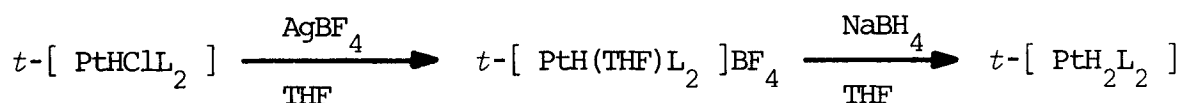
Die Kopplung  $^1\text{J}(\text{H},\text{Pt}) \approx 800\text{Hz}$  der Verbindung  $\text{trans}-[\text{PtH}_2(\text{PEt}_3)_2]$  ( $11^{\text{E}}$ ) kann nicht genauer bestimmt werden, da die entsprechenden  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten einerseits durch die  $\text{PEt}_3$ -Gruppen und andererseits durch die Signale von  $\text{trans}-[\text{PtH}(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  ( $13^{\text{E}}$ ) verdeckt werden. Die erhaltenen Werte von  $\text{trans}-[\text{PtH}_2(\text{PEt}_3)_2]$  ( $11^{\text{E}}$ ) können mit denjenigen von  $\text{trans}-[\text{PtH}_2(\text{PCy}_3)_2]$  ( $6^{\text{F}}$ ) verglichen werden, und die entsprechenden Daten sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10 : Vergleichende NMR Parameter der Verbindungen  $\text{trans}-[\text{PtH}_2\text{L}_2]$  und  $\text{trans}-[\text{PtHClL}_2]$  (  $\text{L} = \text{PEt}_3$  ,  $\text{PCy}_3$  )

IndexVerbindung	$^{31}\text{P}$ -NMR			$^1\text{H}$ -NMR				
	Lsm.	$\delta$	$^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$	Lsm.	$\delta(\text{H})$	$^1\text{J}(\text{H},\text{Pt})$	$^2\text{J}(\text{H},\text{P})$ Lit.	
( $1^{\text{E}}$ ) $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6$	23.2	2727	$\text{CDCl}_3$	-16.8	1275	14.5	17,38,64
( $1^{\text{F}}$ ) $[\text{PtHCl}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{CDCl}_3$	38.4	2802	$\text{CDCl}_3$	-18.79	1284	13	19,65
$\Delta$ a)		15.2	75		2	9	-1.5	
( $11^{\text{E}}$ ) $[\text{PtH}_2(\text{PEt}_3)_2]$	$d_8$ -THF	28.7	2790	$d_8$ -THF	-2.87	$\approx 800$	18.6	
( $6^{\text{F}}$ ) $[\text{PtH}_2(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6$	52.8	2872	$\text{C}_6\text{D}_6$	-3.16	794	17	56,58
$\Delta$ a)		24.1	82		-0.3	$\approx -6$	-1.6	

a)  $\Delta = X(\text{PCy}_3) - X(\text{PEt}_3)$

Eine direkte Synthese zur Herstellung von  $trans\text{-}[\text{PtH}_2(\text{PEt}_3)_2]$  (11<sup>E</sup>) ist nicht versucht worden. Vermutlich liesse sich die Verbindung durch Versetzen von  $trans\text{-}[\text{PtH}(\text{THF})(\text{PEt}_3)_2]\text{BF}_4$  mit  $\text{NaBH}_4$  bei tiefen Temperaturen erhalten.



### 3.3. " $trans\text{-}[\text{PtH}_2(\text{PP})]$ "

Im Zusammenhang mit der Olefin-Einschiebungs-Reaktion interessierte uns, ob es möglich wäre, die Verbindung " $trans\text{-}[\text{PtH}_2(\text{PP})]$ " herzustellen <sup>57</sup>.

Platin-Dihydrid-Verbindungen können durch grosse starre Liganden stabilisiert werden. Da die Verbindung  $trans\text{-}[\text{PtH}_2(\text{PBz}_3)_2]$  (5<sup>I</sup>) bekannt ist <sup>19</sup>, dürfte man eigentlich auch annehmen, dass das Benzo[c]phenanthren-Gerüst beim PP einen genügend stabilisierenden Einfluss auf die Verbindung " $trans\text{-}[\text{PtH}_2(\text{PP})]$ " ausüben könnte, um die Verbindung zu isolieren.

Im wesentlichen gibt es drei Arten, Platin-Dihydrid-Verbindungen herzustellen:

- Reduktion von  $cis\text{-}[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ ,  $trans\text{-}[\text{PtHClL}_2]$  mit einem grossen Ueberschuss an  $\text{NaBH}_4$  <sup>54</sup>,
- Reaktion von Platin(0)-Verbindungen mit molekularem  $\text{H}_2$  <sup>56,61</sup>,
- Reduktion von Peroxycarbonato-Komplexen  $[\text{Pt}(\text{CO}_4)\text{L}_2]$  mit  $\text{NaBH}_4$  in wasserfreiem Alkohol <sup>57</sup>.

Die letzte Methode, die erst kürzlich veröffentlicht worden ist, hat sich mit Abstand als beste herausgestellt, ist aber zur Herstellung von " $trans\text{-}[\text{PtH}_2(\text{PP})]$ " nicht versucht worden. Die beiden andern Methoden schlugen fehl, die erste führte zu einer Reihe von Zersetzungsprodukten neben einer Ablagerung von Platin-Metall. Die zweite Methode misslang insofern, als es bisher nicht gelungen ist, die Verbindung " $[\text{Pt}(\text{PP})]$ " herzustellen. Die Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{PP})]$  (18<sup>A</sup>) und  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PP})]$  (16<sup>A</sup>) reagieren nicht mit molekularem  $\text{H}_2$ .

#### 4. EINKERNIGE PLATIN-HYDRID-ALKYL(ARYL)-VERBINDUNGEN

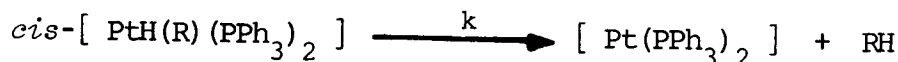
##### 4.1. Einleitung

Eine besonders interessante Klasse von Verbindungen sind die Platin-Hydrid-Alkyl(Aryl)-Verbindungen, Komplexe, die sowohl einen Hydrid- wie auch einen  $\sigma$ -Alkyl(Aryl)-Liganden enthalten. Sie sind als Zwischenprodukte in katalytischen Prozessen formuliert worden und gelten allgemein sowohl thermodynamisch wie auch kinetisch als instabil<sup>66,67</sup>, so dass nur sehr wenige solche Verbindungen bekannt sind. Sie können entweder durch grosse starre Phosphin-Liganden (z.B.  $\text{PCy}_3$ ) und/oder durch elektronegative Substituenten (z.B.  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) an der Alkyl(Aryl)-Gruppe stabilisiert werden. Die wichtigsten Platin-Verbindungen dieser Klasse sind in der folgenden Tabelle mit den entsprechenden spektroskopischen Daten und Herstellungsarten zusammengestellt.

Wegen des grossen *trans*-Einflusses von sowohl Hydrid- wie auch Alkyl(Aryl)-Ligand<sup>68</sup> unterscheiden sich die Verbindungen  $[\text{PtH(R)L}_2]$  von den meisten andern Platin-Hydrid-Verbindungen. Die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Hydride im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum liegen dementsprechend auch bei tiefem Feld innerhalb des Hydridbereichs. Ganz allgemein können die spektroskopischen Parameter der Verbindungen  $[\text{PtH(R)L}_2]$  wie folgt zusammengefasst werden:

<u>IR</u> :	1900	<	$\nu_{\text{Pt-H}}$	<	2100 $\text{cm}^{-1}$	
<u><math>^1\text{H-NMR}</math></u> :	-9	<	$\delta(\text{H})$	<	0 ppm	
	500	<	$^1\text{J}(\text{H,Pt})$	<	900 Hz	für <i>trans</i> -Komplexe
	16	<	$^2\text{J}(\text{H,P})$	<	20 Hz	"

Interessant ist die Arbeit von *Halpern*<sup>69</sup>, der erstmals die vielfach postulierte reduktive Eliminierung ausgehend von Platin-Hydrido-Alkyl-Verbindungen direkt beobachten und kinetisch verfolgen konnte.



Vorläufige Geschwindigkeitsmessungen des Zerfalls von *cis*- $[\text{PtH(R)(PPh}_3)_2]$  ergaben die folgende Reihenfolge mit abnehmender Reaktivität:

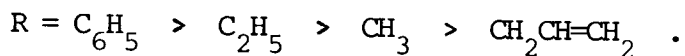
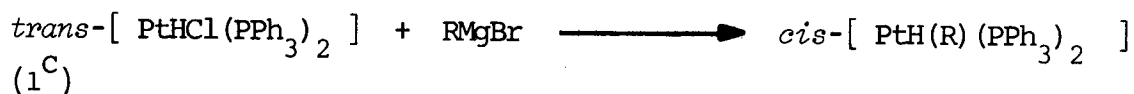


Tabelle 11 : Die wichtigsten bekannten Verbindungen vom Typ [ PtH(R)L<sub>2</sub> ] : IR-, NMR-Daten und Herstellungsarten

Verbindung	IR $\nu_{\text{Pt-H}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR		<sup>31</sup> P-NMR			Lit.	
		$\delta(\text{H})$ [Hz]	<sup>1</sup> J(H,P) [Hz]	<sup>2</sup> J(H,P) [Hz]	<sup>3</sup> J(H,H) [Hz]	$\delta(\text{P})$ [Hz]		<sup>1</sup> J(P,Pt) [Hz]
<i>t</i> -[PtH(Me)(PCY <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] a)								57
<i>t</i> -[PtH(Et)(PCY <sub>2</sub> Prop) <sub>2</sub> ] b)	1920	-6.9	610	20				69
<i>t</i> -[PtH(Et)(PCY <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> ] b)	1925	-5.6	596	18				"
<i>t</i> -[PtH(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PCY <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] c)	2030 2028	-8.52		12.2		37.5	2760	56
<i>t</i> -[PtH(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] c)	2040	-7.68		16.4		18.48	2684	"
<i>t</i> -[PtH(1,3,5-(C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>2</sub> )(PCY <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] c)	2105 2090	-15.02				37.3	2795	"
<i>t</i> -[PtH(1,3-(C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )(PCY <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] c)	2080 2060			14.6		37.5	2810	"
<i>t</i> -[PtH(CH <sub>2</sub> CN)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] d)	2027	-7.32	746	16	3	32.2	3034	70
<i>e</i> -[PtH(CH <sub>2</sub> CN)(dppe)] e)	2020	-1.40	1154	17 <sub>cis</sub> 205 <sub>trans</sub> 18.5		60.0 61.2	1735 2322	"
<i>t</i> -[PtH(CF <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] d)	2073	-8.23	544	18.5		29.6	3118	66
<i>e</i> -[PtH(CH <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] f)		-2.1 g)	1266	24 <sub>cis</sub> 200 <sub>trans</sub>		30.8 27.8	1855 2010	69
a) <i>t</i> -[PtHCl(PCY <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] + RLi								d) [PtP <sub>2</sub> (R)Cl]
+ NaBH <sub>4</sub>								g) NMR-Daten bei -80°C
e) <i>trans</i> -[PtH(R)P <sub>2</sub> ] + diphos								
b) [Pt(acac) <sub>2</sub> ] + 2 P + ALR <sub>3</sub>								c) [PtP <sub>2</sub> ] + C <sub>6</sub> F <sub>6-x</sub>
f) <i>trans</i> -[PtHCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] + RMgBr								

Die Verbindungen  $cis$ -[ PtH(R) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] wurden wie folgt hergestellt:

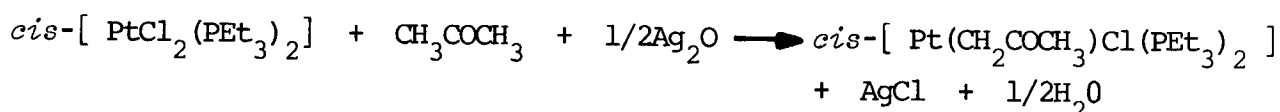


Die leichte intramolekulare reduktive Eliminierung von z.B. CH<sub>4</sub> aus  $cis$ -[ PtH(CH<sub>3</sub>) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] bei Temperaturen von -25°C zeigt deutlich, dass der Vorgang nicht nur thermodynamisch sondern auch kinetisch begünstigt ist.

Es ist nicht untersucht worden, ob die Reaktion von  $trans$ -[ PtHCl(PCY<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (1<sup>F</sup>) mit RLi, die bekanntlich zu stabilen Verbindungen  $trans$ -[ PtH(R) (PCY<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ]<sup>57</sup> führt, über die entsprechenden  $cis$ -Hydrido-Alkyl-Verbindungen verläuft. Da der  $trans$ -Einfluss von sowohl Hydrid- wie auch Alkyl-Ligand grösser ist als von einem tertiären Phosphin, dürfte man annehmen, dass  $cis$ -Hydrido-Alkyl-Verbindungen elektronisch stabiler sind als die entsprechenden  $trans$ -Verbindungen<sup>59</sup>. Falls die oben erwähnte Reaktion (  $trans$ -[ PtHCl(PCY<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] + RLi ) nicht über eine  $cis$ -Zwischenstufe verläuft, so kann auch keine reduktive Eliminierung erfolgen. Diese Argumentation ist jedoch etwas willkürlich, da zuviele unbekannte Einflüsse über die Stabilität von Hydrido-Alkyl-Verbindungen mitspielen, um vernünftige Voraussagen machen zu können. Z.B. erfolgt bei der Verbindung  $cis$ -[ OsH(CH<sub>3</sub>) (CO)<sub>4</sub> ]<sup>71</sup> keine einfache reduktive Eliminierung.

#### 4.2. $trans$ -[ PtH(CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) (PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (14<sup>E</sup>)

Dixon hat erst kürzlich die Verbindung  $cis$ -[ Pt(CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)Cl(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ]<sup>72</sup> (<sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>2</sub>) = 2.93, <sup>2</sup>J(H,Pt) = 72Hz, <sup>3</sup>J(H,P<sub>cis</sub>) = 4.1Hz, <sup>3</sup>J(H,P<sub>trans</sub>) = 10.3Hz) beschrieben, die er auf eine neuartige Synthesart erhalten hat, welche verallgemeinert werden könnte, um neue Platin-σ-Alkyl-Verbindungen herzustellen.

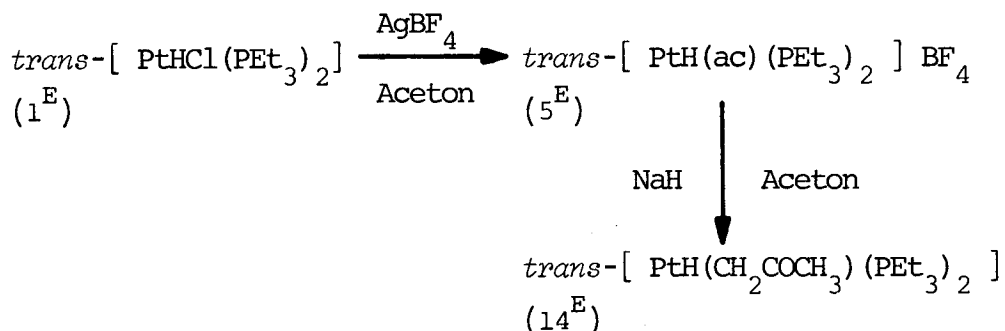


Ag<sub>2</sub>O dient sowohl als Chloridabstraktionsmittel wie auch als starke Base (O<sup>-2</sup>).

Es gelingt nun, auf ähnliche Art und Weise die entsprechende Hydrido-Alkyl-



Verbindung  $trans\text{-[PtH(CH}_2\text{COCH}_3\text{)(PEt}_3\text{)}_2\text{] (14}^E\text{)}$  herzustellen.



Die Reaktion muss bei tiefen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$ ) durchgeführt werden, da sich sonst unerwünschte Nebenprodukte bilden. Es ist nicht gelungen, die Verbindung  $trans\text{-[PtH(CH}_2\text{COCH}_3\text{)(PEt}_3\text{)}_2\text{] (14}^E\text{)}$  analysenrein herzustellen; die Charakterisierung von  $(14^E)$  erfolgte mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie.

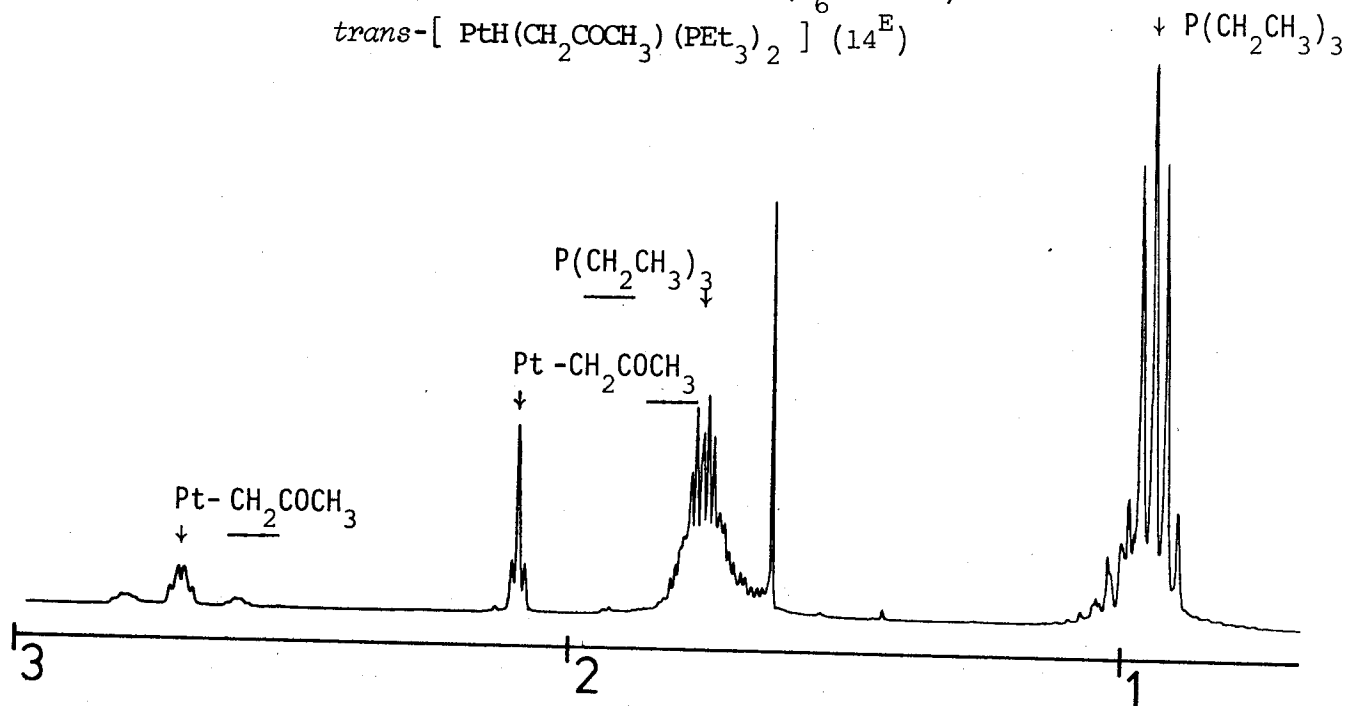
Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (360 MHz,  $d_6$ -Benzol) von  $(14^E)$  ist in Abbildung 12 dargestellt. Das Spektrum zeigt im aliphatischen Bereich neben den Signalen von  $\text{PEt}_3$  ( $\delta(\text{CH}_3) = 0.94$ ,  $\delta(\text{CH}_2) = 1.80$ ) die Resonanzen der Alkylgruppe. Die direkt am Pt-Atom gebundene Methylengruppe ( $\delta(\text{CH}_2) = 2.70$ ,  $^2\text{J(H,Pt)} = 73.1\text{Hz}$ ) erscheint als 4-Linien-System (Spektrum höherer Ordnung) in den Hauptlinien und den dazugehörigen  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten. Die Methylgruppe ( $\delta(\text{CH}_3) = 2.08$ ,  $^3\text{J(H,Pt)} = 8.0\text{Hz}$ ) unterscheidet sich in der chemischen Verschiebung nur unwesentlich von derjenigen von freiem Aceton ( $\delta = 2.04$ ). Das Hydrid-Signal ( $\delta(\text{H}) = -9.47$ ,  $^1\text{J(H,Pt)} = 845.2\text{Hz}$ ,  $^2\text{J(H,P)} = 17.6\text{Hz}$ ,  $^3\text{J(H,H)} = 3.2\text{Hz}$ ) zeigt neben der Kopplung zum  $^{195}\text{Pt}$ -Atom und zu den beiden  $^{31}\text{P}$ -Atomen zusätzlich noch die Kopplung zu den Protonen der  $trans$ -ständigen Methylengruppe.

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bestätigt die postulierte Struktur. Die einzelnen  $^{13}\text{C}$ -NMR Parameter sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

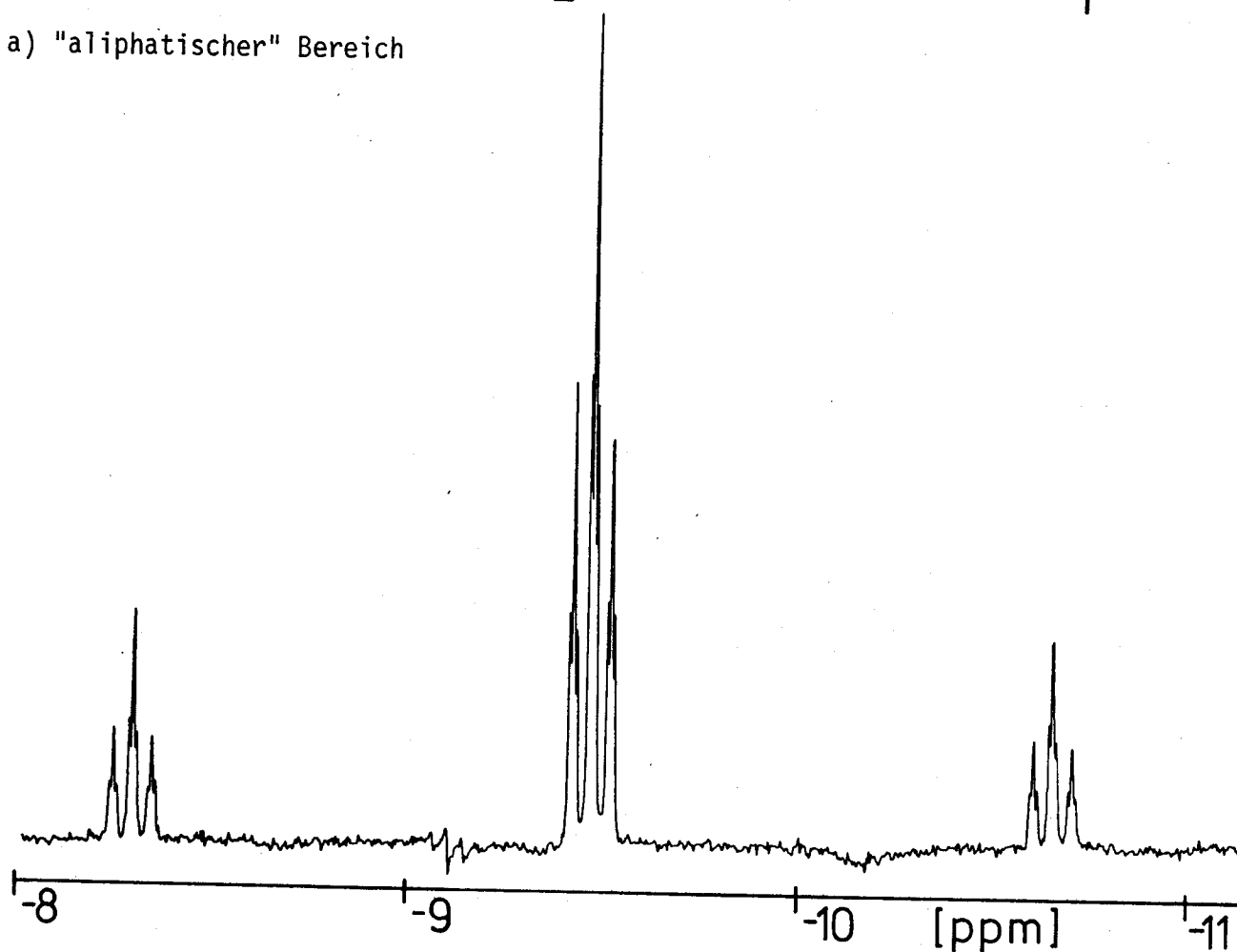
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $trans\text{-[PtH(CH}_2\text{COCH}_3\text{)(PEt}_3\text{)}_2\text{] (14}^E\text{)}$  ( $d_6$ -Benzol:  $\delta = 19.6$ ,  $^1\text{J(P,Pt)} = 2759\text{Hz}$ ) zeigt neben den  $^1\text{H}$ -NMR Daten, dass es sich um einen  $trans$ -Komplex handelt.

Falls die Reaktion zur Herstellung von  $trans\text{-[PtH(CH}_2\text{COCH}_3\text{)(PEt}_3\text{)}_2\text{] (14}^E\text{)}$  nicht bei tiefen Temperaturen durchgeführt wird, beginnt das überschüssige NaH zusätzlich noch mit dem Aceton zu reagieren, und es konnte den NMR Parametern entsprechend eine weitere sehr ähnliche, nicht identifizierte Verbindung beobachtet werden. Für die unbekannte Verbindung sind die folgenden

Abbildung 12 : Das 360 MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $d_6$ -Benzol) von  
 $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  ( $14^\text{E}$ )



a) "aliphatischer" Bereich



b) "Hydrid"-Region

NMR Parameter gemessen worden:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -Benzol) :  $\delta = 19.4$ ,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{Pt}) = 2749\text{Hz}$ ;  
 $^1\text{H}$ -NMR ( $d_6$ -Benzol) :  $\delta(\text{H}) = -9.93$ ,  $^1\text{J}(\text{H}, \text{Pt}) = 888.3\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 17.3\text{Hz}$ ,  
 $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3\text{Hz}$ .

Die Verbindung *trans*-[ PtH(CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (14<sup>E</sup>) kann als Ausgangsverbindung zur Herstellung von [ Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>( $\mu$ -H)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ] (18<sup>E</sup>) (vgl. Abschnitt 5.4.) verwendet werden.

Tabelle 12 : Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Parameter der Verbindung *trans*-[ PtH(CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (14<sup>E</sup>) in  $d_6$ -Benzol im Vergleich zu CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>

C-Atom	$\delta$	Kopplungen
P(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.84	$^3\text{J}(\text{C}, \text{Pt}) = 31.7\text{Hz}$
P(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	18.77	$^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 17.1\text{Hz}$ , $^2\text{J}(\text{C}, \text{Pt}) = 41.5\text{Hz}$
Pt-CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	29.77	$^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 4.3\text{Hz}$ , $^1\text{J}(\text{C}, \text{Pt})$ nicht beobachtet
Pt-CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	30.90	
Pt-CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	209.13	$^3\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 14.6\text{Hz}$ , $^2\text{J}(\text{C}, \text{Pt})$ nicht beobachtet
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	30.15	
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	204.06	

#### 4.3. *trans*-[ PtH(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (13<sup>E</sup>)

Auch wenn bis heute noch keine Platin-Hydrid-Aryl-Verbindungen bekannt sind, abgesehen von den fluorierten Verbindungen *trans*-[ PtH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (R = Et, Cy)<sup>56</sup>, sind doch die entsprechenden *cis*- und *trans*-Diphenyl-Verbindungen schon lange bekannt<sup>73</sup>.

Die Verbindung [ Pt<sub>2</sub>H( $\mu$ -H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ]<sup>+</sup> (16<sup>E</sup>) reagiert mit X (X = H<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) unter Spaltung der Hydrid-Brücke zu den beiden Verbindungen *trans*-[PtHX(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und *trans*-[ PtH(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (13<sup>E</sup>) (vgl. Abschnitt 5.2.5.). Der Komplex (13<sup>E</sup>) ist in der Reaktionslösung (Aceton, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) über mehrere Tage hinaus stabil, und es erfolgt keine reduktive Eliminierung von Benzol. Es wurde

deshalb versucht, die Verbindungen vom Typ  $trans\text{-[PtH(Ph)(PR}_3)_2]$  direkt herzustellen, und zwar ausgehend von  $trans\text{-[PtHCl(PR}_3)_2]$  mit PhLi, was für R = Et z.T. auch gelungen ist, nicht aber für R = Ph<sup>69</sup>. Es ist aber nie gelungen, die Verbindung  $trans\text{-[PtH(Ph)(PEt}_3)_2]$  ( $13^E$ ) rein darzustellen. Es ist durchaus möglich, dass obwohl die Verbindung ( $13^E$ ) genügend stabil ist, die Isolierung durch katalytische Zersetzung des erhaltenen Produkts im gewählten Reaktionsmedium verunmöglicht wird. Man müsste versuchen, die Verbindung ( $13^E$ ) mit einem geeigneteren Phenylierungsmittel oder von der Verbindung  $[\text{Pt(Ph)X(PEt}_3)_2]^{(+)}$  mit einer Hydrid-Quelle herzustellen.

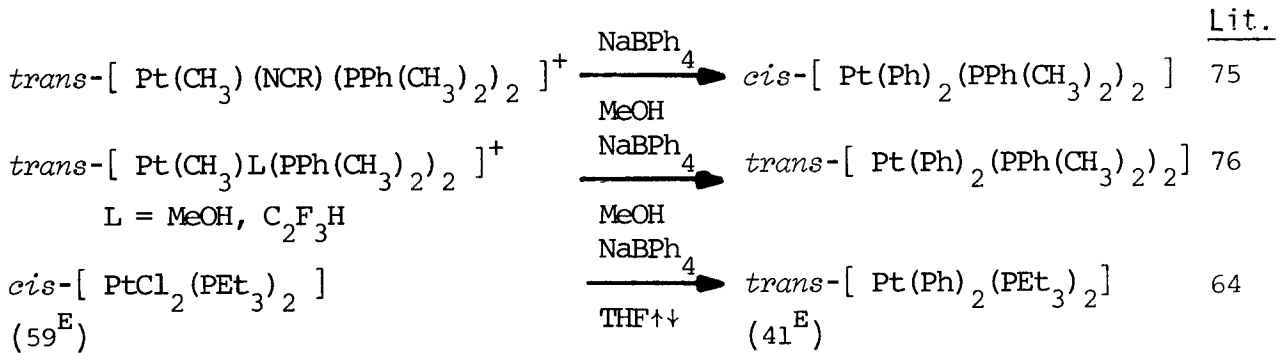
So konnte die Verbindung  $trans\text{-[PtH(Ph)(PEt}_3)_2]$  ( $13^E$ ) bisher nur in Produktgemischen charakterisiert werden. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (360 MHz,  $d_6$ -Aceton) zeigt im "organischen" Bereich neben den Signalen von  $\text{PEt}_3$  ( $\delta(\text{CH}_3) = 1.02$ ,  $\delta(\text{CH}_2) = 1.46$ ) klar die koordinierte Phenylgruppe ( $\delta(\text{H}_{ortho}) = 7.34$ ,  $^3\text{J(H,Pt)} = 38$  Hz,  $^4\text{J(H,H)} = 1.5$  Hz;  $\delta(\text{H}_{meta}) = 6.86$ ;  $\delta(\text{H}_{para}) = 6.64$ ) (vgl. Abschnitt 5.2.3.2.). Entkopplungsexperimente zeigen deutlich, dass die *ortho*-Protonen mit dem Hydrid gekoppelt sind. Das Hydrid-Signal erscheint bei  $\delta = -7.05$  mit den entsprechenden Kopplungen  $^1\text{J(H,Pt)} = 648$  Hz und  $^2\text{J(H,P)} = 19$  Hz.

Die  $^{31}\text{P-NMR}$  Parameter ( $d_6$ -Aceton:  $\delta = 17.3$ ,  $^1\text{J(P,Pt)} = 2796$  Hz) der Verbindung ( $13^E$ ) sind denjenigen von  $trans\text{-[PtH(CH}_2\text{COCH}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  ( $14^E$ ) sehr ähnlich, unterscheiden sich aber in der Kopplung  $^1\text{J(P,Pt)}$  von der Verbindung  $trans\text{-[PtH(C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  um 112 Hz (vgl. Tabelle 11).

5. ZWEIKERNIGE MONOHYDRID-VERBRUECKTE PLATIN-VERBINDUNGEN

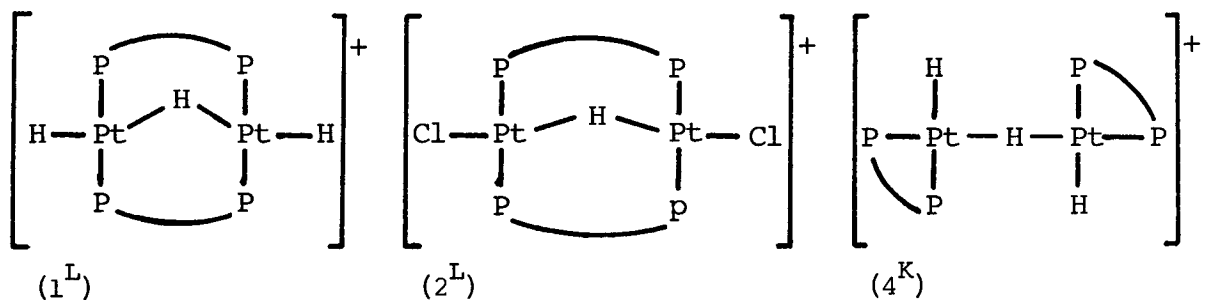
5.1. Einleitung

Dieses Kapitel soll einen schönen Beitrag leisten, wie durch reinen Zufall man in ein vollkommen neues, spannendes Gebiet hineinverwickelt werden kann. Ausgangspunkt der Untersuchungen war eine in der Literatur nicht genau spezifizierte Reaktion, die Phenylierung von  $trans-[PtH(NO_3)(PET_3)_2]$  ( $3^E$ ) mit  $NaBPh_4$ <sup>74</sup>, wobei die Autoren nicht genau angegeben haben, ob bei dieser Reaktion die *cis*-, bzw. die *trans*-Verbindung  $[Pt(Ph)_2(PET_3)_2]$  entsteht. Diese Problemstellung ist nicht ganz trivial, wie die folgenden Beispiele zeigen.



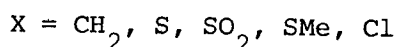
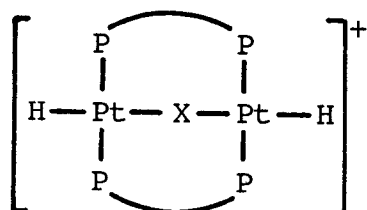
Die zur Untersuchung stehende Phenylierungsreaktion liefert aber unter den Bedingungen, wie wir die Reaktion durchführen, nicht die gewünschte Verbindung  $[Pt(Ph)_2(PET_3)_2]$ , sondern es entsteht eine neuartige Verbindung  $[Pt_2H(\mu-H)(Ph)(PET_3)_4]$  ( $16^E$ ), deren Struktur mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen wird<sup>78</sup>.

Aehnliche Verbindungen sind zwar schon beschrieben worden, sie enthalten aber alle zweizählige Donorliganden, welche einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung derartiger Verbindungen haben sollten<sup>79</sup>.



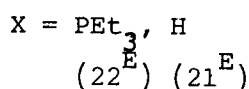
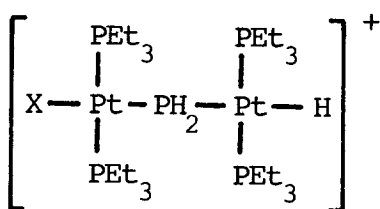
Die letzte Verbindung ( $4^K$ ) unterscheidet sich von der ersten ( $1^L$ ) nicht nur durch die verschiedene Anordnung der Phosphor-Liganden, sondern auch dadurch, dass die drei Hydrid-H-Atome einem dynamischen Austauschprozess unterworfen sind, so dass die endständigen Hydrid-H-Atome in Lösung nicht vom überbrückenden Hydrid unterschieden werden können.

Es sind ausserdem noch einige weitere Platin-Hydrid-Verbindungen beschrieben worden, die als gemeinsames Merkmal alle eine einfache Brücke zwischen den beiden Pt-Atomen aufweisen. Die Verbindungen sind in unserem Zusammenhang erwähnenswert und deshalb zusammengestellt worden.

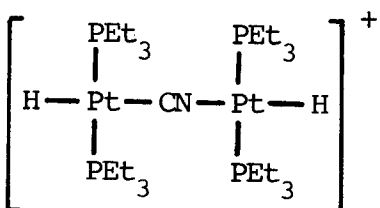


Lit.

79,81



82

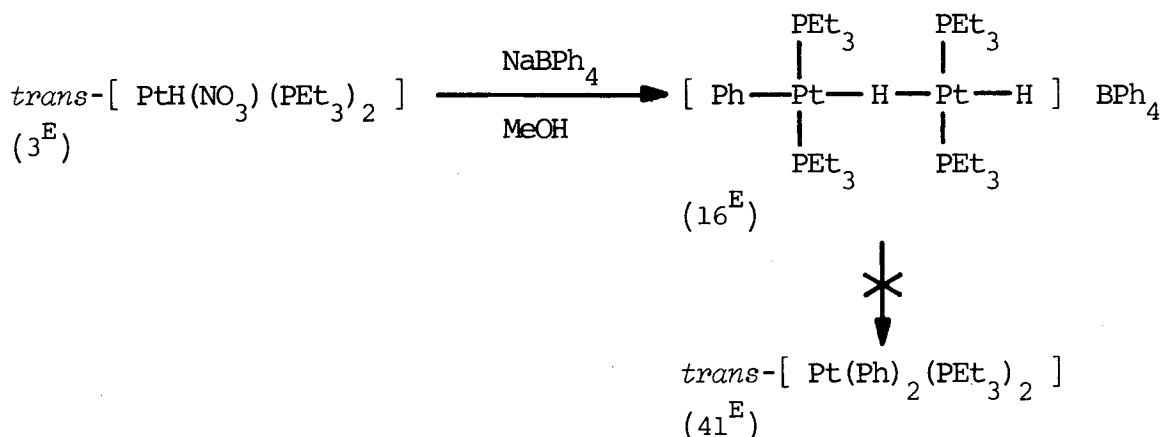


83

## 5.2. [ Pt<sub>2</sub>H(μ-H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ]<sup>+</sup> (16<sup>E</sup>)

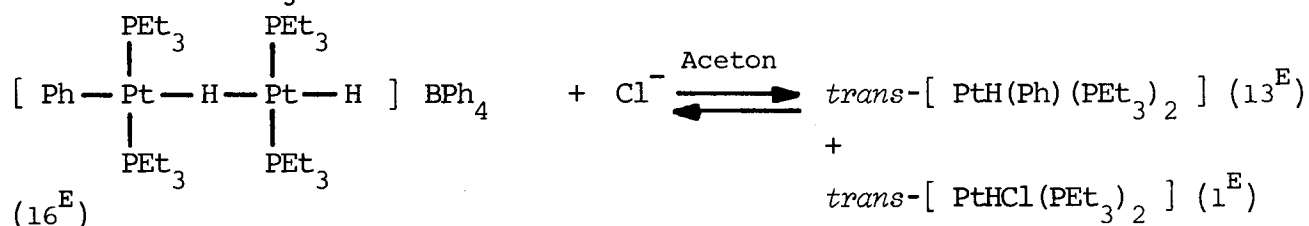
### 5.2.1. Herstellung, Mechanismus

Bei der Reaktion von *trans*-[ PtH(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (3<sup>E</sup>) mit NaBPh<sub>4</sub> in MeOH, die zum Produkt [ Pt(Ph)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] führen sollte<sup>74</sup>, beobachteten wir die Bildung eines neuartigen Komplexes [ Pt<sub>2</sub>H(μ-H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ]BPh<sub>4</sub> (16<sup>E</sup>), der sich isolieren liess und dessen Struktur in den Abschnitten 5.2.3. und 5.2.4. bewiesen wird. Es handelt sich um eine stabile, farblose, kristalline Verbindung, die ausserordentlich gut löslich ist in mittelpolaren Lösungsmitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Aceton und THF. Sie ist aber praktisch unlöslich in MeOH.

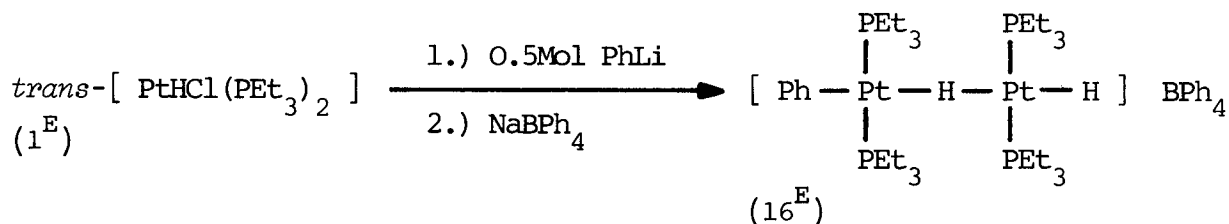


Es entsteht eine zweikernige monohydrid-verbrückte Dihydrid-Verbindung, die nicht als Zwischenstufe der Phenylierungsreaktion zu verstehen ist, da es nicht gelingt, aus (16<sup>E</sup>) die entsprechende Diphenyl-Verbindung (41<sup>E</sup>) zu erhalten. Die Reaktion zur Bildung des neuen dimeren Komplexes (16<sup>E</sup>) ist allerdings nicht quantitativ, da immer je nach eingesetzter Menge an NaBPh<sub>4</sub> noch die Verbindungen *trans*-[ PtPh(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (38<sup>E</sup>), bzw. *trans*-[ Pt(Ph)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (41<sup>E</sup>) als Nebenprodukt beobachtet werden können.

Die Verbindung [ Pt<sub>2</sub>H(μ-H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ]BPh<sub>4</sub> (16<sup>E</sup>) reagiert mit Chlorid reversibel nach folgendem Reaktionsschema:



Beim anschliessenden Eindampfen des Lösungsmittels erhält man quantitativ wieder die Ausgangsverbindung (16<sup>E</sup>) zurück. Diese Tatsache gibt einerseits Aufschluss über den Mechanismus zur Bildung von (16<sup>E</sup>) aus *trans*-[ PtH(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (3<sup>E</sup>) und NaBPh<sub>4</sub>, andererseits führt sie zu einer unabhängigen Synthese von (16<sup>E</sup>).



Der Mechanismus zur Bildung von (16<sup>E</sup>) ausgehend von *trans*-[ PtH(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (3<sup>E</sup>) und NaBPh<sub>4</sub> verläuft mit grosser Wahrscheinlichkeit über die partiell phenylierte Verbindung *trans*-[ PtH(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (13<sup>E</sup>). Die Pt-H Bindung ist

wegen des grossen *trans*-Einflusses der *trans*-ständigen Phenylgruppe geschwächt und kann durch eine Kopplungsreaktion mit einer Platin-Hydrid-Verbindung, die *trans*-ständig zum Hydrid einen labilen Liganden ( $\text{MeOH}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) aufweist, stabilisiert werden.

Es ist in einer Reihe von Arbeiten gezeigt worden, dass das  $\text{BPh}_4^-$ -Anion als Phenylierungsmittel eingesetzt werden kann, falls am entsprechenden Metall-Komplex ein schwach koordinierender Ligand gebunden ist<sup>74-77,84,85</sup>. Der Mechanismus der Phenylierungsreaktion ist noch nicht bekannt. Vermutlich verläuft die Reaktion nach einem nukleophilen Angriff eines Phenylrings über eine  $\pi$ -gebundene Zwischenstufe<sup>86</sup>.

$[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4] \text{PF}_6 (16^{\text{E}}\text{a})$  : Durch einen Anionenaustausch von  $[\text{PF}_6^-]$  gegen  $[\text{BPh}_4^-]$  mit einem Ueberschuss an  $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$  kann die entsprechende Verbindung  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4] \text{PF}_6 (16^{\text{E}}\text{a})$  hergestellt werden. Das so erhaltene Salz wird eingesetzt, um die Strukturaufklärung von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4] \text{BPh}_4$  zu vereinfachen. Die farblose Verbindung ist im festen Zustand an der Luft stabil; in Lösung findet eine langsame Zersetzung statt.

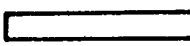

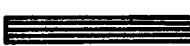

### 5.2.2. NMR Charakteristika von zweikernigen Platin-Verbindungen

Die NMR Spektroskopie von mehrkernigen Platin-Verbindungen ist ein entscheidendes Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung von solchen Komplexen, unter der Voraussetzung, dass keine dynamischen Austauschprozesse vorliegen. Da das  $^{195}\text{Pt}$ -Isotop mit seiner natürlichen Häufigkeit von 33.8%<sup>33</sup> als einziges Isotop einen Kernspin  $I = 1/2$  aufweist, ist die Isotopenverteilung in einem mehrkernigen Platin-Komplex genau bestimmt. Für den Fall eines zweikernigen Platin-Komplexes ist die Isotopenverteilung in Tabelle 13 zusammengestellt. Sämtliche NMR Spektren sind somit als Ueberlagerungen von isotopomeren Verbindungen zu verstehen, wobei aus deren natürlichen Häufigkeiten die entsprechenden relativen Intensitäten berechnet werden können.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PEt}_3)_4]^{2+} (61^{\text{E}})$ , es handelt sich um ein Beispiel eines symmetrischen zweikernigen Platin-Komplexes, kann somit wie folgt schematisch dargestellt werden (Abbildung 13).



Tabelle 13 : Die  $^{195}\text{Pt}$ -Isotopenverteilung in einem zweikernigen Platin-Komplex

Symbol *)	Verbindung	Wahrscheinlichkeit [%]
	Pt - Pt	43.82
	$^{195}\text{Pt}$ - Pt	22.38
	Pt - $^{195}\text{Pt}$	22.38
	$^{195}\text{Pt}$ - $^{195}\text{Pt}$	11.42
	A *)    B *)	100.00 Total

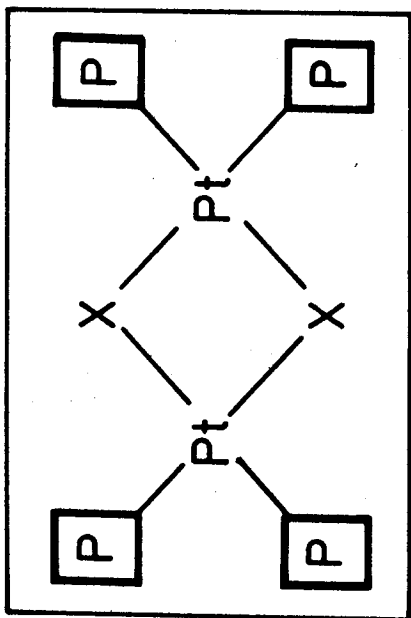
\*) bezieht sich auf die schematisch dargestellten Spektren der Abbildungen 12 - 15 .

Dabei sind die Linien, die von den einzelnen isotopomeren Verbindungen herühren, mit den entsprechenden Symbolen bezeichnet. Die relativen Intensitäten betragen 1 : 4 : 1 : 4 : 16 : 4 : 1 : 4 : 1 . Die Kopplungskonstanten  $^3J(\text{P},\text{Pt})$  sind sehr klein ( z.B. für  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PET}_3)_4]^{2+}$  :  $^3J(\text{P},\text{Pt}) = 12\text{Hz}$  ), so dass die entsprechende Kopplung nicht immer beobachtet werden kann, wie etwa bei der Verbindung  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PET}_3)_4]^{2+}$  ( $62^{\text{E}}$ )<sup>87</sup>. Es gelingt somit nicht immer, einkernige Komplexe von symmetrischen, zweikernigen Komplexen anhand der Intensitäten im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum zu unterscheiden.

Sind die beiden Platin-Zentren nicht mehr symmetrisch, wie etwa bei der Verbindung  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_4]^+$  ( $16^{\text{E}}$ ), so beobachtet man zwei verschiedene Resonanzen für die beiden Zentren. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von ( $16^{\text{E}}$ ) ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt. Die erwarteten Intensitäten sind 1 : 4 : 1 : 1 : 4 : 1 : 4 : 16 : 4 : 4 : 16 : 4 : 1 : 4 : 1 : 1 : 4 : 1 . Bei den Verbindungen  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{PR}_3)_4]^+$  (vgl. Abschnitt 6.2.) sind wegen der zusätzlichen Phosphor-Phosphor-Kopplung  $^4J(\text{P},\text{P})$  sämtliche Linien noch einmal in Tripletten aufgespalten.

Die eine Hälfte des  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektrums eines unsymmetrischen zweikernigen Platin-Komplexes ist schematisch in Abbildung 15 dargestellt. Im Gegensatz zu symmetrischen Verbindungen kann die Kopplung  $^1J(\text{Pt},\text{Pt})$  direkt aus dem Spektrum entnommen werden.

Abbildung 13 : Schematische Darstellung des  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR Spektrums eines symmetrischen zweikernigen Platin-Komplexes ( Bsp.  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PEt}_3)_4]^{2+}$  )



-58-

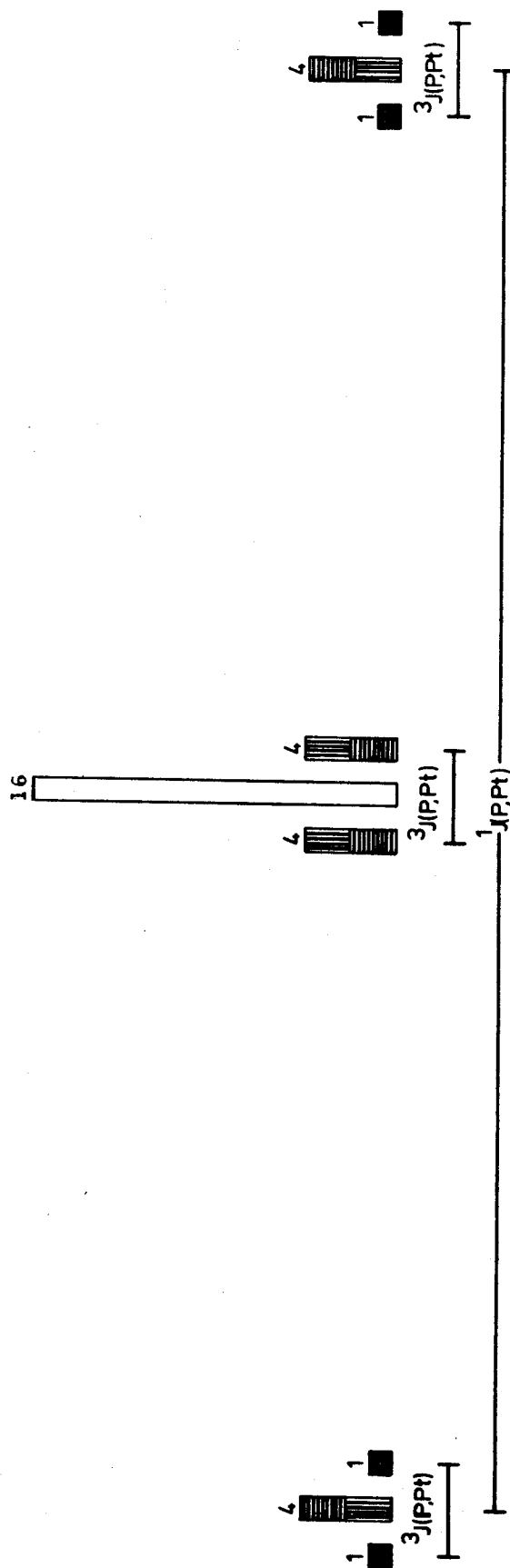


Abbildung 14 : Schematische Darstellung des  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR Spektrums eines unsymmetrischen zweikernigen Platin-Komplexes (. Bsp.  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_4]^+$ )

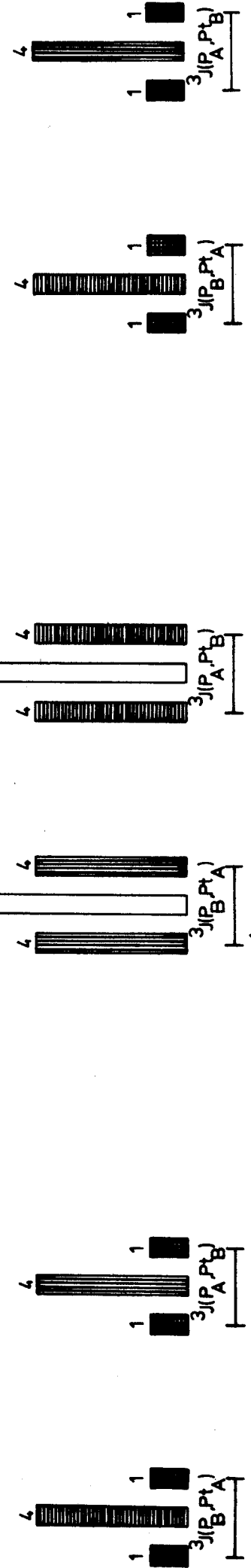
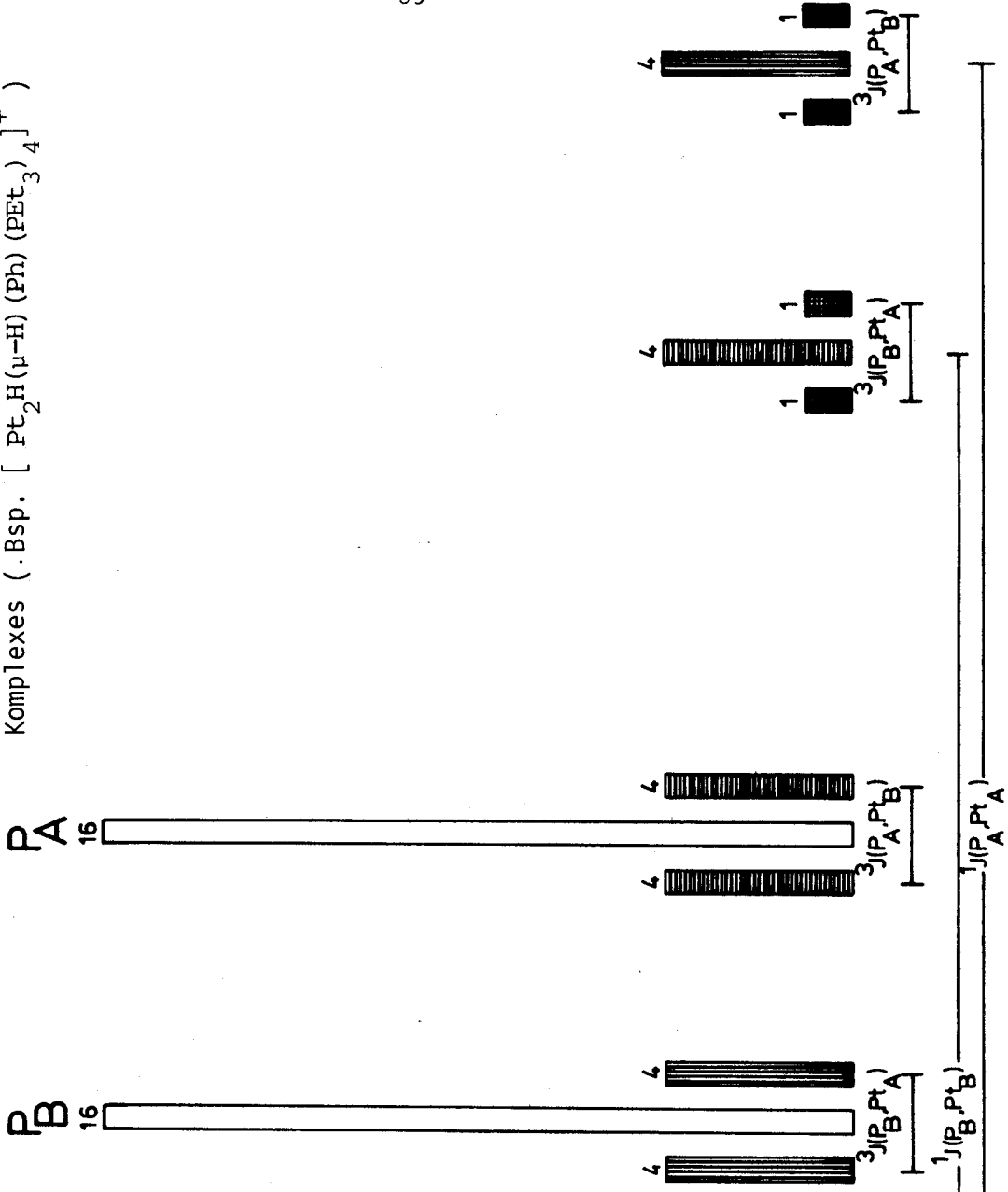
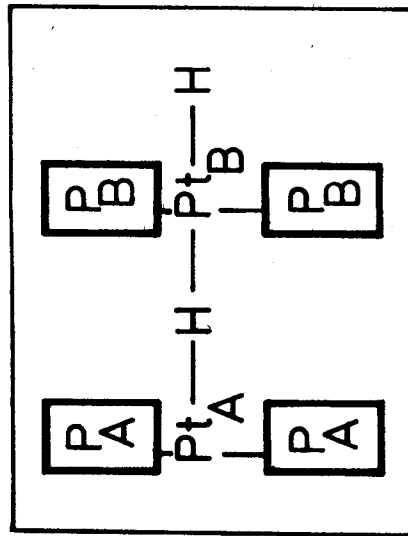


Abbildung 15 : Schematische Darstellung des  $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ -NMR Spektrums eines unsymmetrischen zweikernigen Platin-Komplexes ( Bsp. :  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_4]^+$  ). Es sind nur die Resonanzen von  $\text{Pt}_A$  dargestellt; die Resonanzen von  $\text{Pt}_B$  ergäben ein analoges Aufspaltungsmuster.

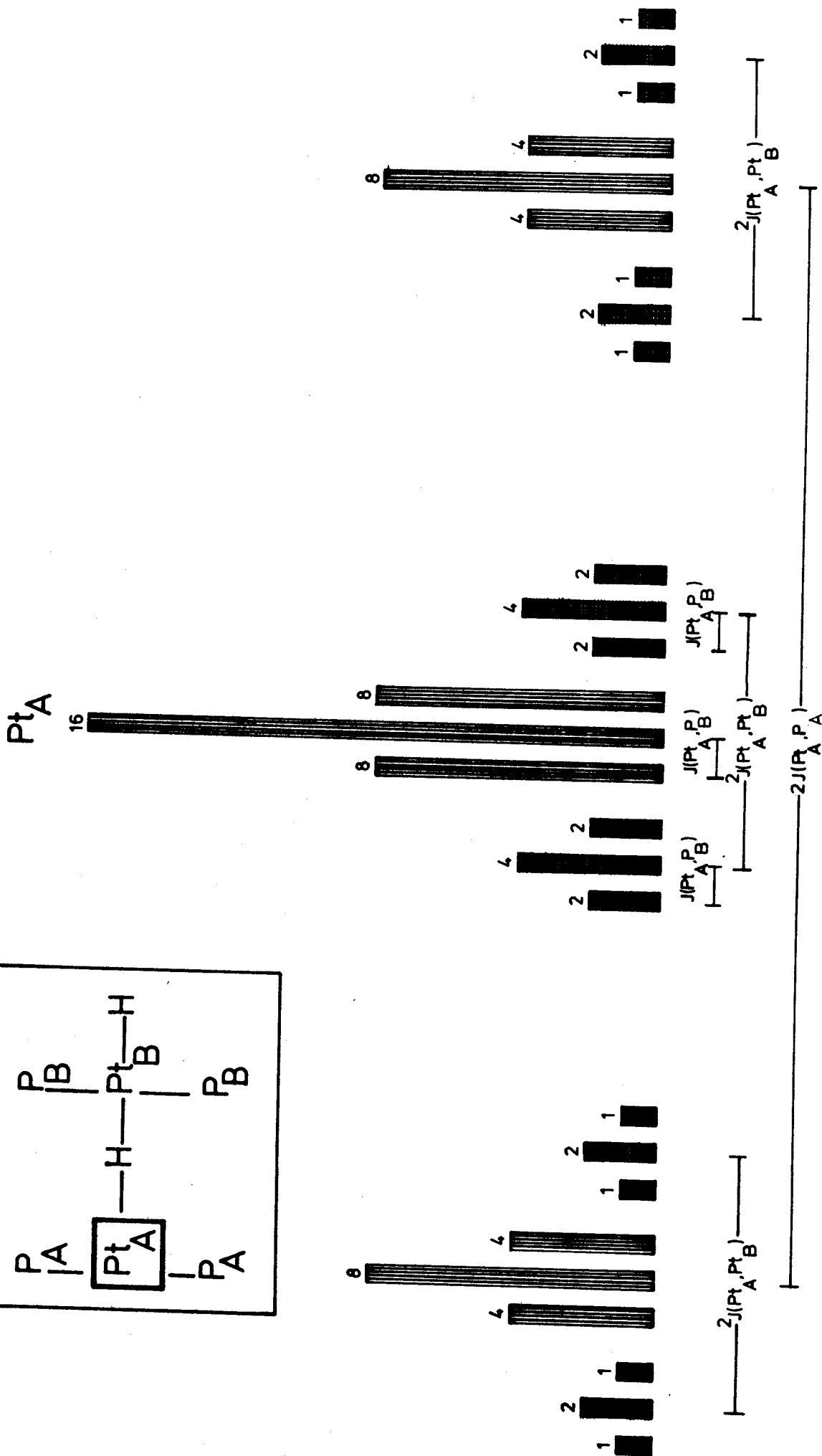
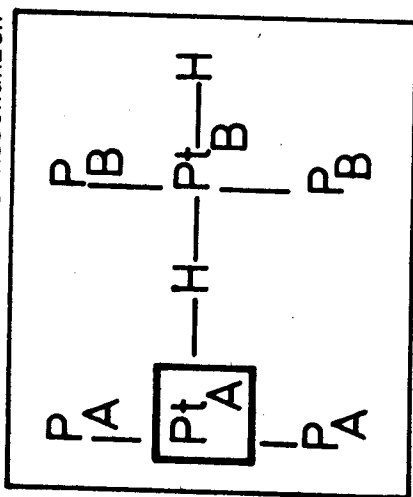
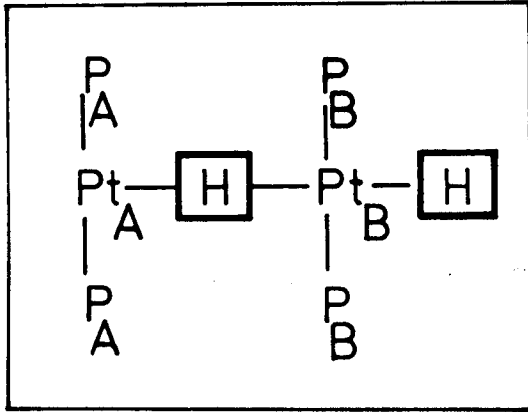
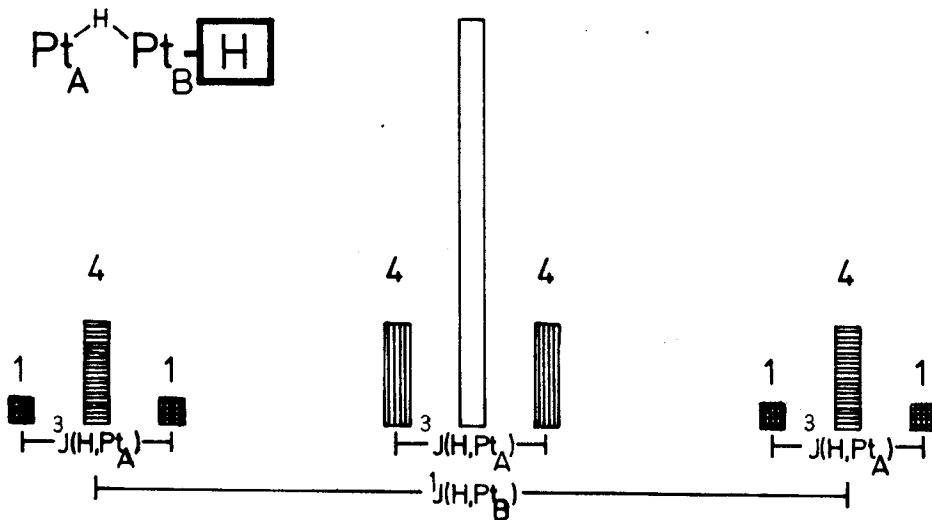


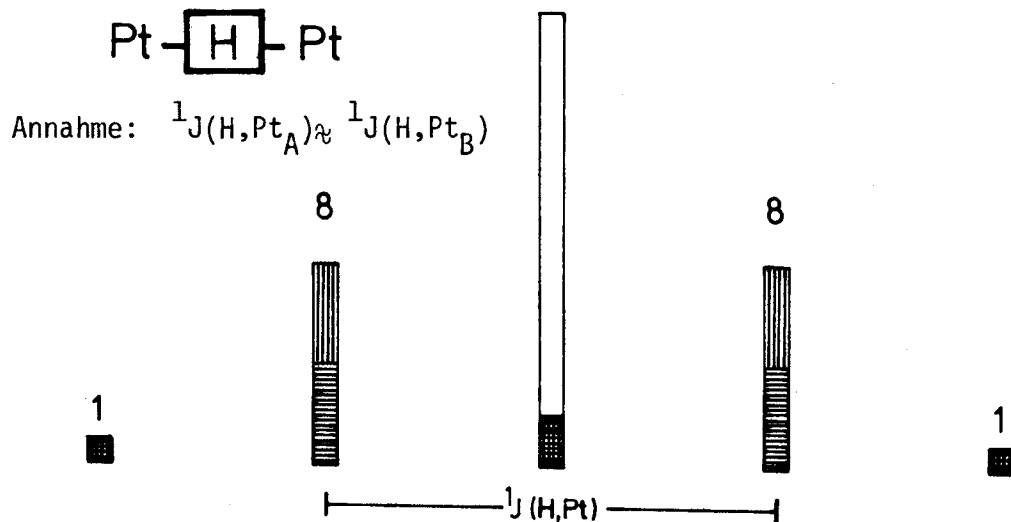
Abbildung 16 : Schematische Darstellung der Hydrid-Region des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums von zweikernigen Platin-Verbindungen, die sowohl endständige wie verbrückende Hydrid-Liganden enthalten.



a) endständiges Hydrid  $\text{H}_t$  16



b) verbrückendes Hydrid  $\text{H}_b$  18



### 5.2.3. Charakterisierung von $[Pt_2H(\mu-H)(Ph)(PEt_3)_4]^+(16^E)$

#### 5.2.3.1. $^{31}P$ -NMR

Das 36.43 MHz  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektrum ( $d_6$ -Aceton) von  $[Pt_2H(\mu-H)(Ph)(PEt_3)_4]^+(16^E)$  ist in Abbildung 16 wiedergegeben und stimmt sehr gut mit dem schematisch dargestellten Spektrum (Abbildung 14) überein. Es ergeben sich daraus die folgenden  $^{31}P$ -NMR Parameter:  $\delta(P_A) = 8.2$ ,  $^1J(P_A, Pt_A) = 2629\text{Hz}$ ,  $^3J(P_A, Pt_B) = 13\text{Hz}$ ;  $\delta(P_B) = 19.0$ ,  $^1J(P_B, Pt_B) = 2591\text{Hz}$ ,  $^3J(P_B, Pt_A) = 12\text{Hz}$ . Die "long-range" Kopplung  $^4J(P_A, P_B)$  kann nicht beobachtet werden. Die Zuordnung der Resonanzen im  $^{31}P$ -NMR Spektrum, welches Signal zu welchem P-Atom gehört, erfolgt vorerst einmal aus Analogiebetrachtungen zu den Bruchstücken der entsprechenden ein-kernigen Platin-Komplexe *trans*- $[PtH_2(PEt_3)_2]$  ( $11^E$ ) ( $\delta = 28.7$ ,  $^1J(P, Pt) = 2790\text{Hz}$ ) und *trans*- $[PtH(Ph)(PEt_3)_2]$  ( $13^E$ ) ( $\delta = 17.3$ ,  $^1J(P, Pt) = 2797\text{Hz}$ ). Den direkten Beweis liefert das  $^1H\{^{31}P\}$ -NMR Spektrum (vgl. Abschnitt 5.2.3.2.), das die getroffene Zuordnung bestätigt.

#### 5.2.3.2. $^1H$ -NMR

Das 360 MHz  $^1H$ -NMR Spektrum ( $CDCl_3$ ) der Verbindung  $[Pt_2H(\mu-H)(Ph)(PEt_3)_4]BPh_4$  ( $16^E$ ) zeigt neben den Hydrid-Signalen je zwei magnetisch nicht äquivalente  $PEt_3$ -Gruppen ( $\delta(CH_3) = 1.34, 1.01$ ;  $\delta(CH_2) = 1.82, 2.21$ ) und im aromatischen Bereich Signale vom  $BPh_4^-$ -Anion herstammend, die die zusätzlichen Resonanzen der koordinierten Phenylgruppe teils verdecken. Um die Interpretation des  $^1H$ -NMR Spektrums der kationischen Spezies im Bereich der aromatischen Protonen zu erleichtern, wurde das Gegenion  $[BPh_4^-]$  durch  $[PF_6^-]$  ausgetauscht. Ein Vergleich der 360MHz  $^1H$ -NMR Spektren zwischen der bekannten Verbindung *trans*- $[Pt(Ph)Cl(PEt_3)_2]$  ( $35^E$ )<sup>88,89</sup> und  $[Pt_2H(\mu-H)(Ph)(PEt_3)_4]PF_6$  ( $16^E_a$ ) zeigt klar die koordinierte Phenylgruppe in ( $16^E$ ) (Abbildung 18). Die Spektren im aromatischen Bereich sind höherer Ordnung, es gelingt jedoch problemlos, die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen zu bestimmen. Die *ortho*-Protonen der koordinierten Phenylgruppe sind mit dem Pt-Atom gekoppelt und bei der Verbindung  $[Pt_2H(\mu-H)(Ph)(PEt_3)_4]^+(16^E)$  zusätzlich mit dem verbrückenden Hydrid. Die  $^1H$ -NMR Daten der Phenylprotonen von verschiedenen Platin-Phenyl-Verbindungen sind in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Die Hydrid-Region des  $^1H$ -NMR Spektrums von  $[Pt_2H(\mu-H)(Ph)(PEt_3)_4]^+(16^E)$  (Abbildung 19) zeigt zwei komplexe Multipletts mit den dazugehörigen

Abbildung 17 : Das 36.43  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $^{16}\text{E}$ )

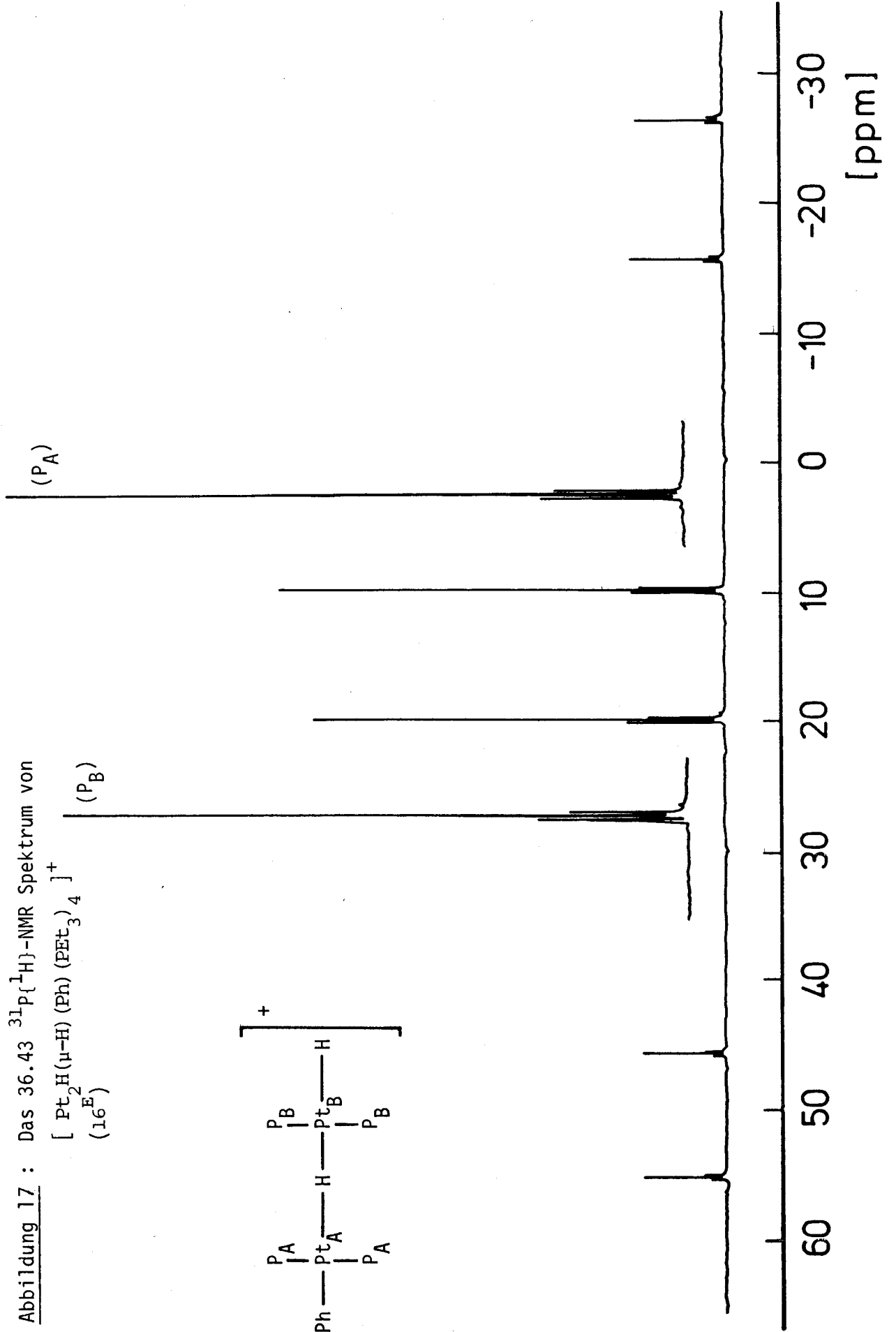
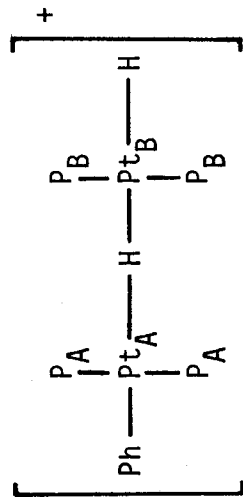


Abbildung 18 : Das 360MHz  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ("Aromatische" Region) von Platin-Phenyl-Verbindungen

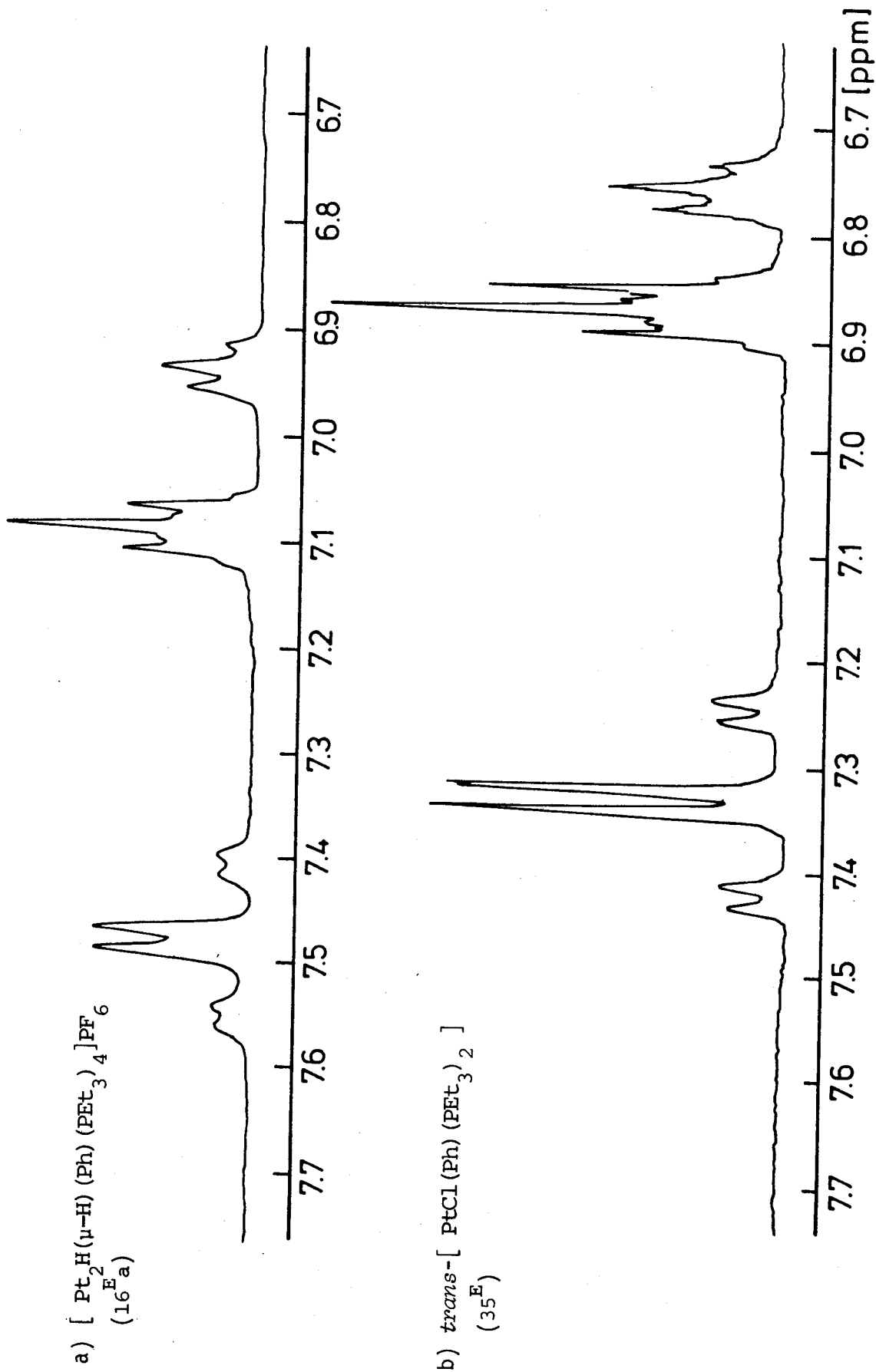




Tabelle 14 :  $^1\text{H-NMR}$  Parameter der Phenylprotonen von Platin-Phenyl-Verbindungen

Index Verbindung	$\delta(\text{H}_{ortho})$	$^3\text{J}(\text{H},\text{Pt})$	$\delta(\text{H}_{meta})$	$\delta(\text{H}_{para})$	Lsm.
(16 <sup>E</sup> ) $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]\text{PF}_6$	7.48	52.5	7.09	6.93	$\text{d}_6$ -Aceton
(35 <sup>E</sup> ) $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$	7.33	64.4	6.87	6.75	$\text{d}_6$ -Aceton
(41 <sup>E</sup> ) $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{Ph})_2(\text{PEt}_3)_2]$	7.48	32.0	7.01	6.84	$\text{CDCl}_3$
(13 <sup>E</sup> ) $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$	7.34	38.5	6.86	6.64	$\text{d}_6$ -Aceton

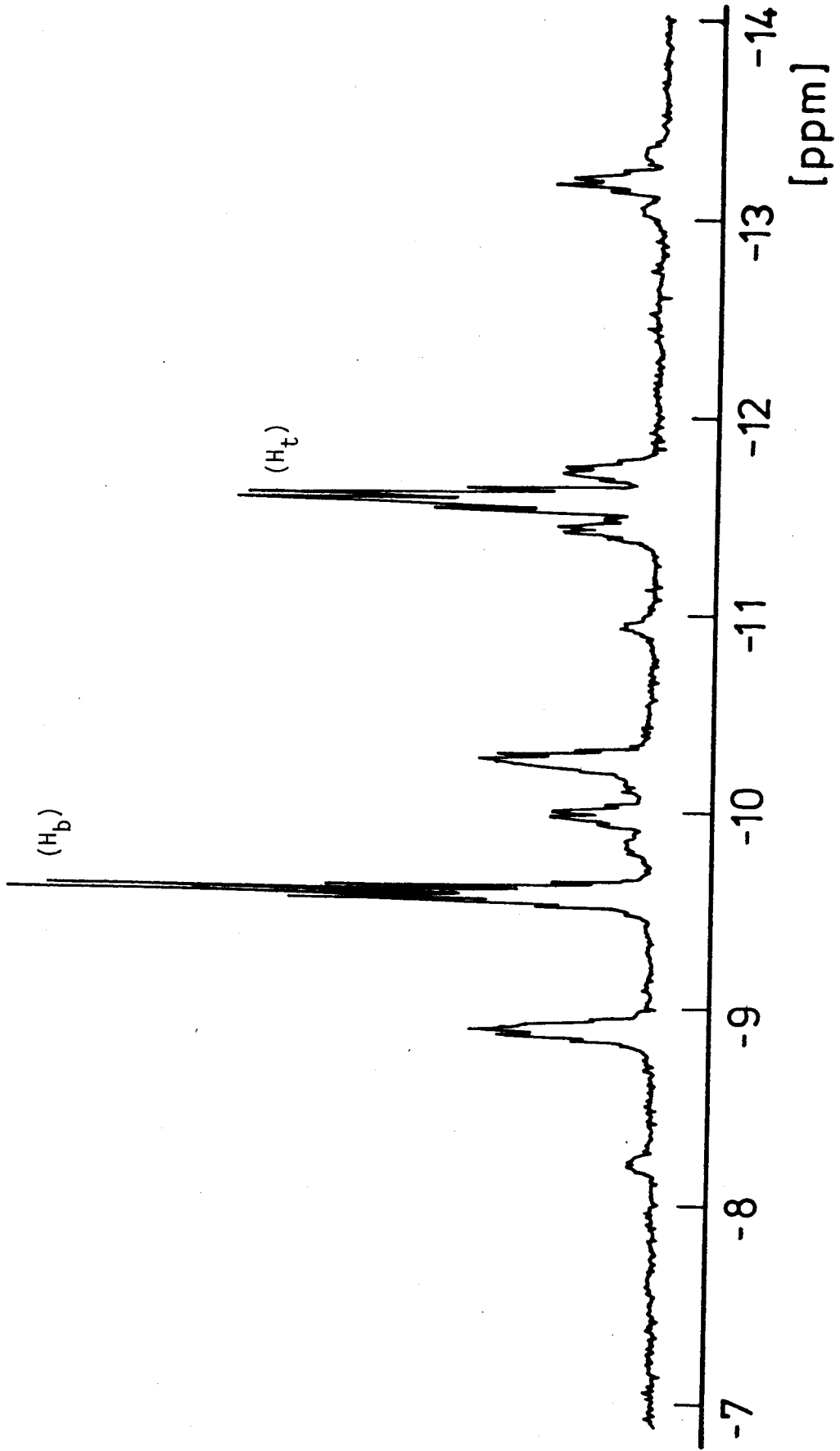
$^{195}\text{Pt}$ -Satelliten. Das erhaltene Spektrum stimmt sehr gut mit dem schematisch dargestellten überein (Abbildung 16). Man erhält dabei die folgenden  $^1\text{H-NMR}$  Parameter für die Hydrid-Protonen: terminales Hydrid:  $\delta(\text{H}_t) = -11.45$ ,  $^1\text{J}(\text{H}_t, \text{Pt}_B) = 1148\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_t, \text{Pt}_A) = 108\text{Hz}$ ; verbrückendes Hydrid:  $\delta(\text{H}_b) = -9.46$ ,  $^1\text{J}(\text{H}_b, \text{Pt}_A) \approx ^1\text{J}(\text{H}_b, \text{Pt}_B) \approx 500\text{Hz}$ . Die erhaltenen Daten können mit denjenigen für die ähnlichen von *Puddephatt* beschriebenen Verbindungen verglichen werden <sup>79</sup>.

Tabelle 15 : Vergleichende  $^1\text{H-NMR}$  Parameter von zweikernigen Platin-Hydrid-Verbindungen

Index Verbindung	$\delta(\text{H}_t)$	$^1\text{J}(\text{H}_t, \text{Pt})$	$^3\text{J}(\text{H}_t, \text{Pt})$	$\delta(\text{H}_b)$	$^1\text{J}(\text{H}_b, \text{Pt})$
(16 <sup>E</sup> ) $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]\text{PF}_6$	-11.45	1148	108	-9.46	500
(1 <sup>L</sup> ) $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\mu\text{-H})(\text{dppm})_2]\text{PF}_6$	-6.86	1138	103	-5.86	540
(3 <sup>L</sup> ) $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\mu\text{-Cl})(\text{dppm})_2]\text{PF}_6$	-12.0	1174	305		
(2 <sup>L</sup> ) $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})(\text{dppm})_2]\text{PF}_6$				-16.60	810

Das verbrückende Hydrid  $\text{H}_b$  der Verbindung  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  (16<sup>E</sup>) erscheint als 6-Linien-System, weil die Kopplungen  $^2\text{J}(\text{H}_b, \text{P}_A)$ ,  $^2\text{J}(\text{H}_b, \text{P}_B)$  und  $^2\text{J}(\text{H}_b, \text{H}_t)$  alle ungefähr gleich gross sind. Aus gleichen Gründen, da  $^2\text{J}(\text{H}_t, \text{P}_B)$  etwa gleich gross ist wie  $^2\text{J}(\text{H}_b, \text{H}_t)$  erscheint das terminale Hydrid als 4-Linien-System. Strahlt man nun bei  $\text{H}_b$  ein (Abbildung 20) so erscheint  $\text{H}_t$  als Triplett mit  $^2\text{J}(\text{H}_t, \text{P}_B) = 13\text{Hz}$ . Das verbrückende Hydrid  $\text{H}_b$  wird zu einem Quintett beim Einstrahlen bei  $\text{H}_t$ .

Abbildung 19 : Das 360 MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ("Hydrid" Region) von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_4]^+$  ( $10^6\text{E}$ )



Schema 2 : Erwartete Aufspaltungsmuster bei den homonuklearen Entkopplungs-  
experimenten im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Verbindung

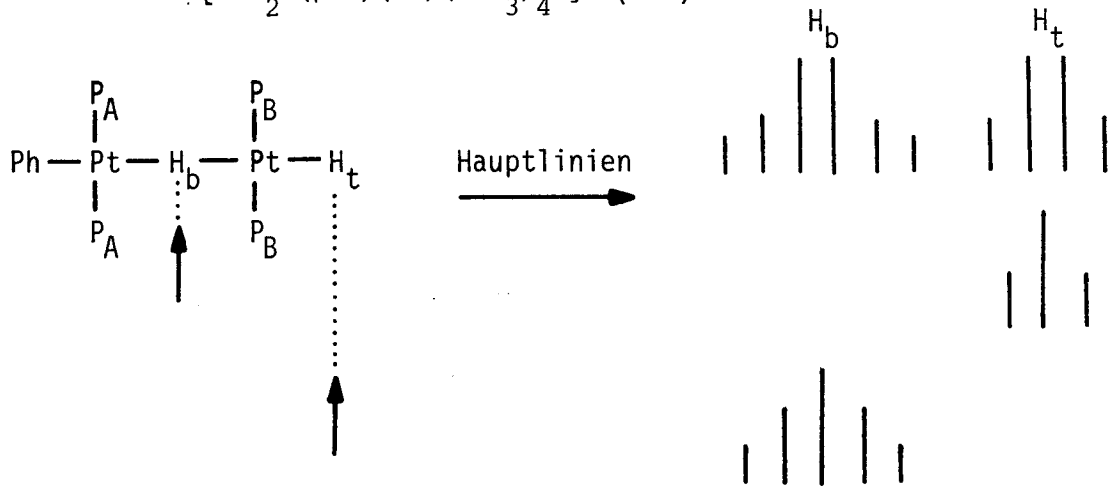
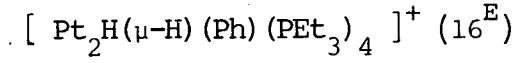
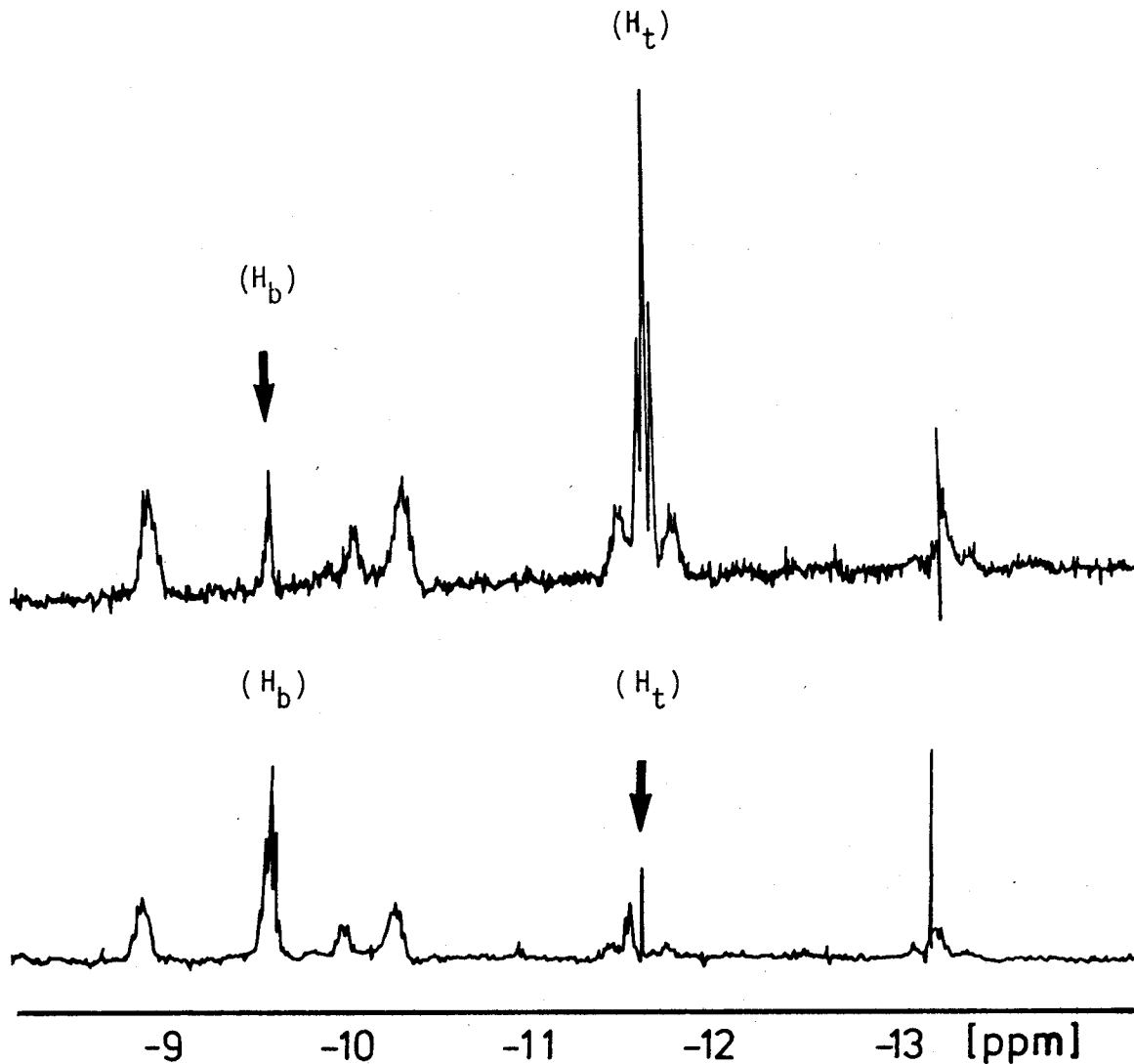


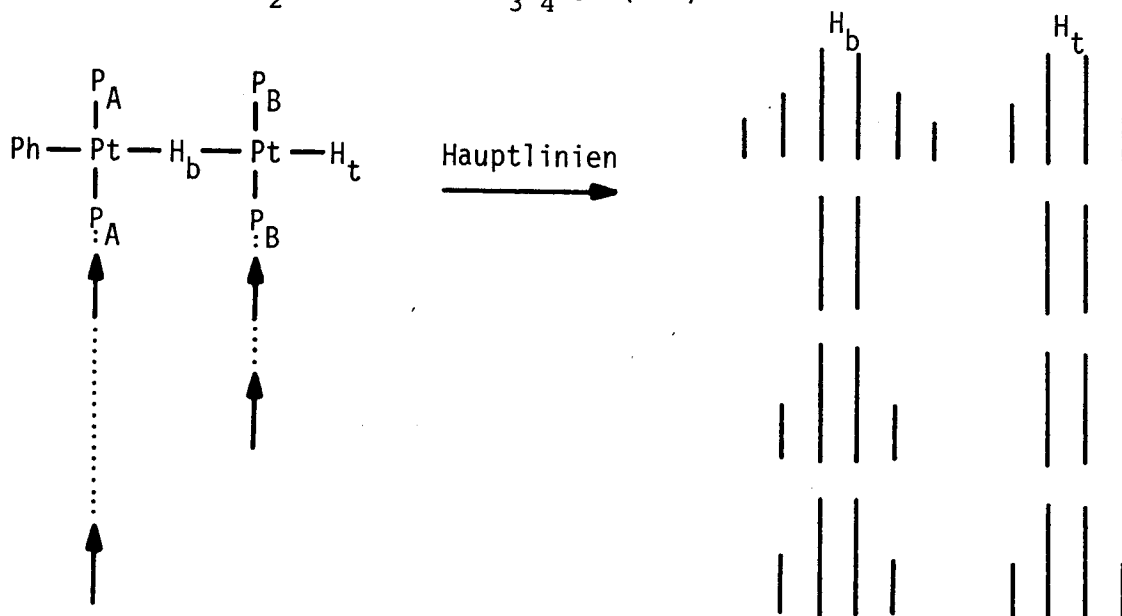
Abbildung 20 : Das 360Mz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_4]^+$ ,  
Hydrid-Region : Homonukleare Entkopplungsexperimente



Interessant ist das  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $16^{\text{E}}$ ), welches in Abbildung 21 dargestellt ist, gelingt es damit doch nun eindeutig, die Zuordnung der P-Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum zu den entsprechenden P-Atomen zu machen. Es zeigt sich, dass die gemachte Aussage  $\delta(\text{P}_A) < \delta(\text{P}_B)$  zutrifft. Strahlt man beim "low field" P-Signal ein, so erscheint das terminale Hydrid als Dublett und das verbrückende Hydrid als Quartett mit  $J(\text{H}_b, \text{H}_t) = 9\text{Hz}$ . Umgekehrt beim Einstrahlen beim "high field" P-Signal sollten beide Hydride als Quartette erscheinen.

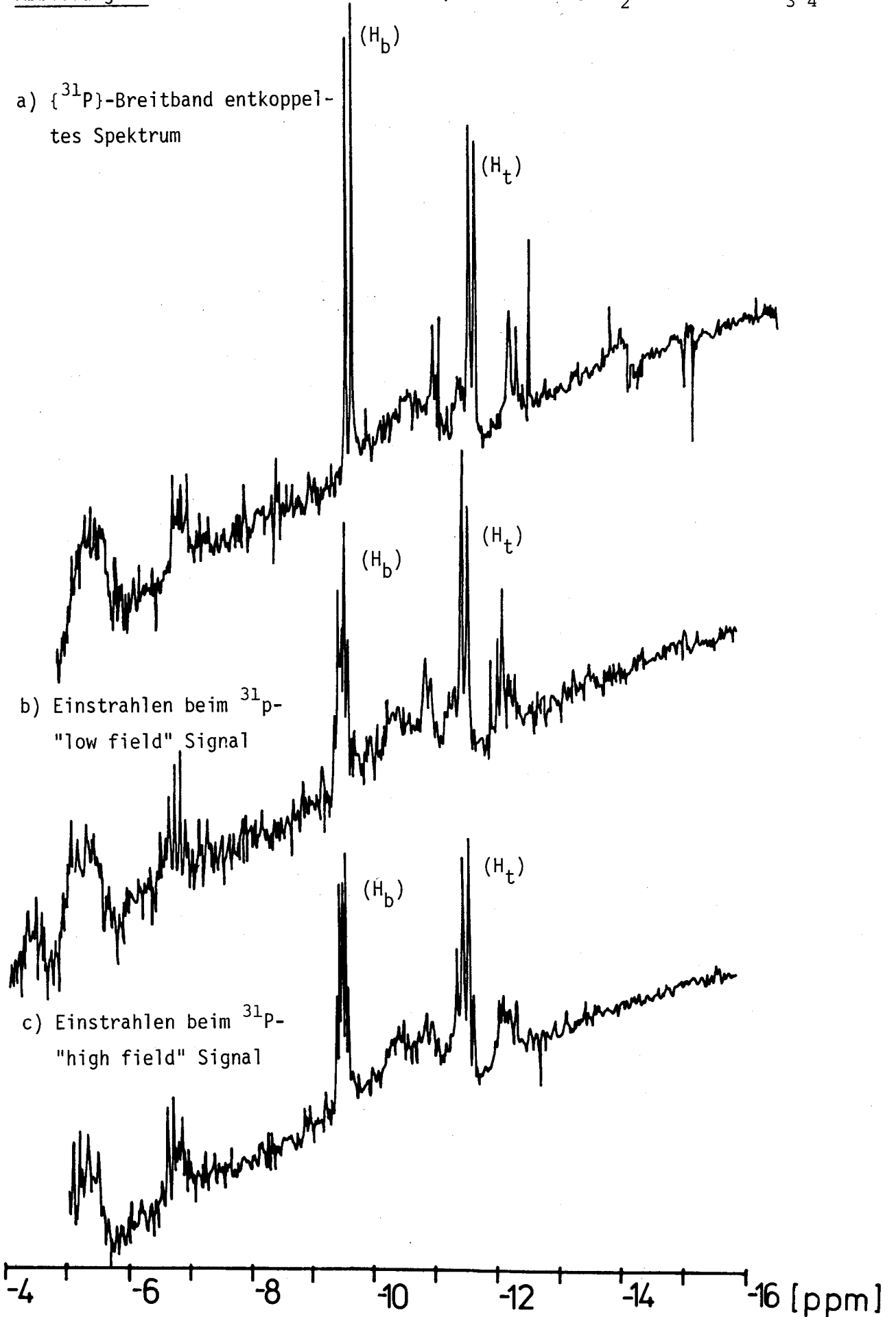
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR Spektren sind eine "Spezialität des Hauses" und sind mit einem recht grossen technischen Aufwand verbunden. Die erhaltenen Spektren sind ästhetisch nicht unbedingt befriedigend, da man doch laufend durch elektronische Störungen zusätzliche Störsignale im Spektrum antrifft. Ausserdem ist wegen der starken vertikalen Spreizung die Grundlinie nicht mehr horizontal. Gleichwohl gelingt es mühelos, die gewünschten Informationen aus dem Spektrum zu erhalten.

Schema 3 : Erwartetes Aufspaltungsmuster bei den heteronuklearen Entkopplungsexperimenten im  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR Spektrum der Verbindung  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $16^{\text{E}}$ )



Das  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR Spektrum von ( $16^{\text{E}}$ ) sollte auch ermöglichen, die Methylen- und Methyl-Protonen der  $\text{PEt}_3$  Gruppen den entsprechenden P-Atomen zuzuordnen. Dieses Experiment hat sich leider als nicht eindeutig erwiesen, so dass die Zuordnung aus Analogiebetrachtungen erfolgt.

Abbildung 21 : Das 90MHz  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]$  ( $16^\text{E}$ )



		$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$
$[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$ ( $16^{\text{E}}$ )	$\text{P}_B$	2.21	1.34
	$\text{P}_A$	1.82	1.01
<i>trans</i> - $[\text{PtH}(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$ ( $13^{\text{E}}$ )		1.64	1.02

#### 5.2.3.3. $^{195}\text{Pt}$ -NMR

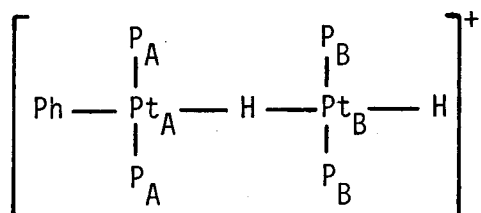
Das 19.34MHz  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]\text{PF}_6$  ( $16^{\text{E}}$ ) ( $d_6$ -Aceton) ist in Abbildung 22 dargestellt. Man kann damit eindeutig die Zweikernigkeit der postulierten Struktur beweisen, da bei magnetisch nicht äquivalenten Pt-Zentren die Kopplung  $^x\text{J}(\text{Pt},\text{Pt})$  direkt beobachtet werden kann. Man erhält die folgenden  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Parameter:  $\delta(\text{Pt}_A) = -5154.9$ ,  $^1\text{J}(\text{Pt}_A, \text{P}_A) = 2588\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{Pt}_A, \text{P}_B) = 15\text{Hz}$ ;  $\delta(\text{Pt}_B) = -4592.6$ ,  $^1\text{J}(\text{Pt}_B, \text{P}_B) = 2634\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{Pt}_B, \text{P}_A) = 15\text{Hz}$ .

Ursprünglich hat man angenommen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen  $\text{J}(\text{Pt},\text{Pt})$  und der Natur der Pt-Pt Bindung besteht. Eine genaue Untersuchung über diesen Sachverhalt <sup>90</sup> hat jedoch ergeben, dass sowohl Vorzeichen wie die Größenordnung von  $\text{J}(\text{Pt},\text{Pt})$  erstaunlich wenig Auskunft über die Art der Pt-Pt Bindung liefern, ausser falls  $\text{J}(\text{Pt},\text{Pt}) > 4000\text{Hz}$ , wo mit grösster Wahrscheinlichkeit eine direkte Pt-Pt Bindung besteht. In Abbildung 23 sind die Kopplungskonstanten  $\text{J}(\text{Pt},\text{Pt})$  gegenüber den Pt-Pt Abständen der entsprechenden, bzw. sehr ähnlichen Komplexe aufgetragen. Man erkennt, dass gerade bei den erwähnten Pt(I)-Verbindungen  $\text{J}(\text{Pt},\text{Pt})$  extrem abhängig ist von den zur Pt-Pt Bindung *trans*-ständigen Liganden. Dies kommt wahrscheinlich davon her, dass grosse Änderungen der Hybridisierung der Pt-Atome ohne wesentliche Änderungen der Pt-Pt Bindungsstärke vorkommen, auch bei grossen Unterschieden des *trans*-Einflusses, hervorgerufen durch z.B. Substitution von Halogeniden gegenüber Phosphinen.

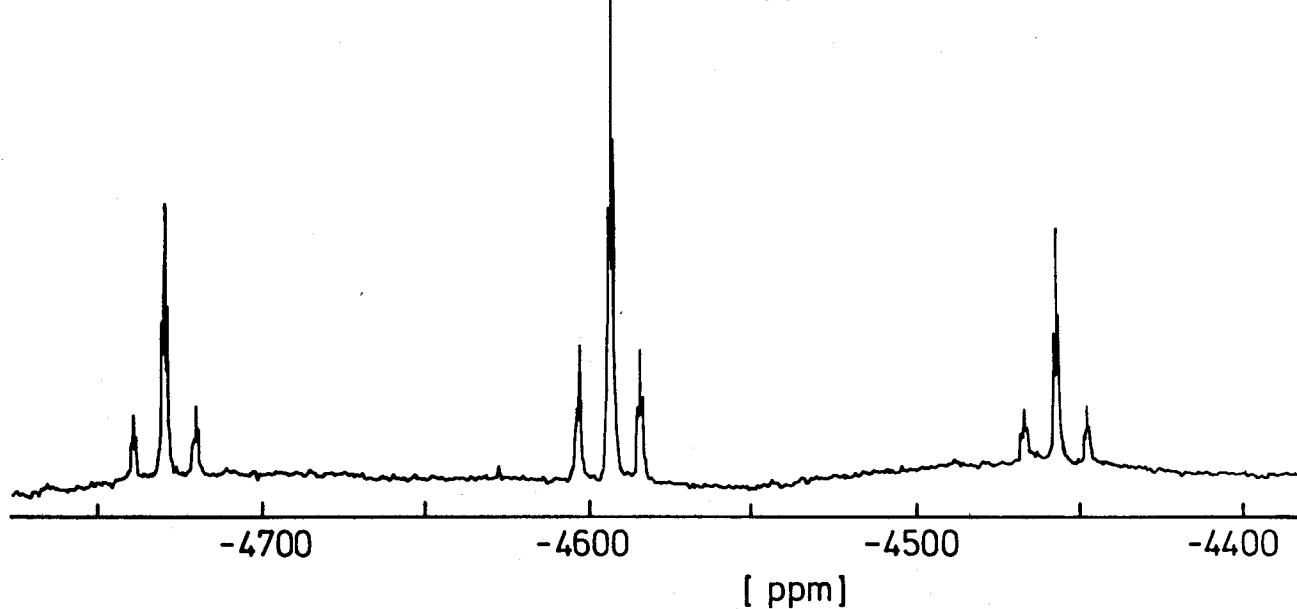
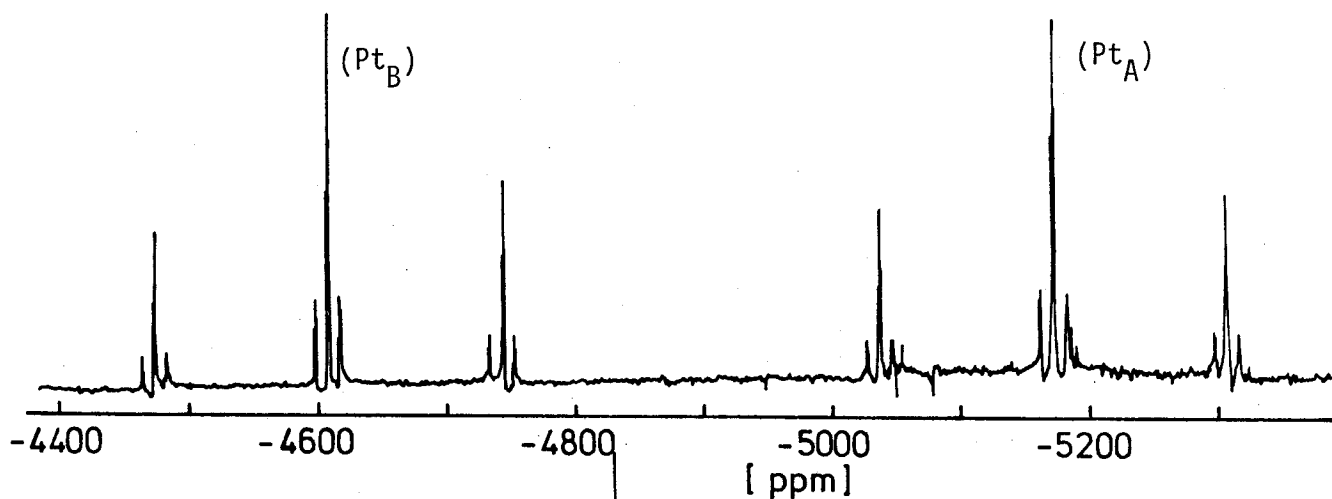
#### 5.2.3.4. $^{13}\text{C}$ -NMR

Das 100.6MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]\text{BPh}_4$  ( $16^{\text{E}}$ ) (Abbildung 23) zeigt wiederum die beiden magnetisch nicht äquivalenten  $\text{PEt}_3$  Gruppen  $\delta(\text{CH}_3) = 9.19, 8.74$ ,  $^3\text{J}(\text{C},\text{Pt}) = 29.5, 18.9\text{Hz}$ ;  $\delta(\text{CH}_2) = 21.87, 18.85$ ,  $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 18.9, 16.8\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{C},\text{Pt}) = 40.0, 34.7\text{Hz}$ . Die Zuordnung der einzelnen

Abbildung 22: Das 19.34 MHz  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  
 $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]\text{PF}_6$  ( $16^\text{E}$ a)

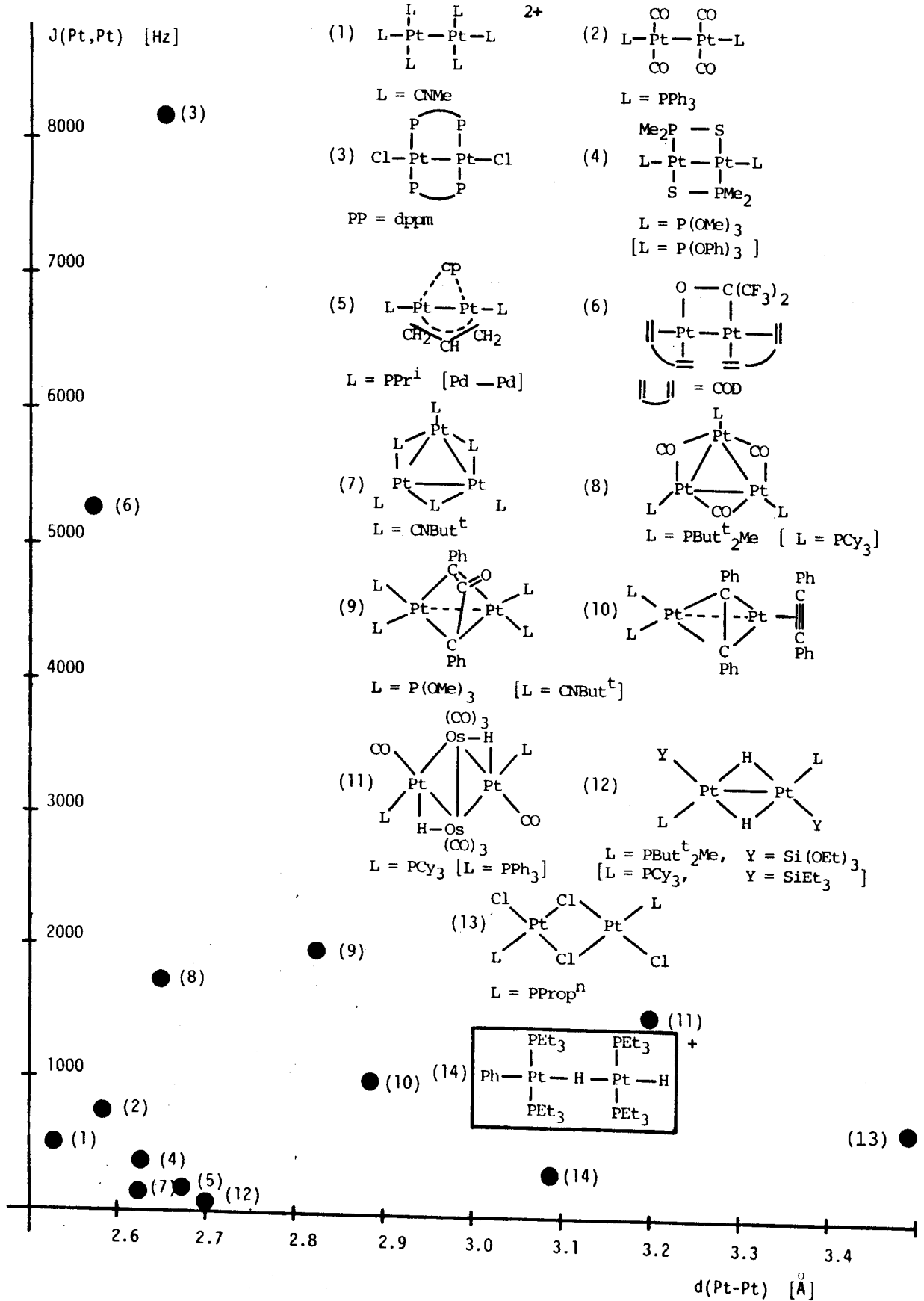


a) ganzes Spektrum



b) Teilspektrum von  $\text{Pt}_B$

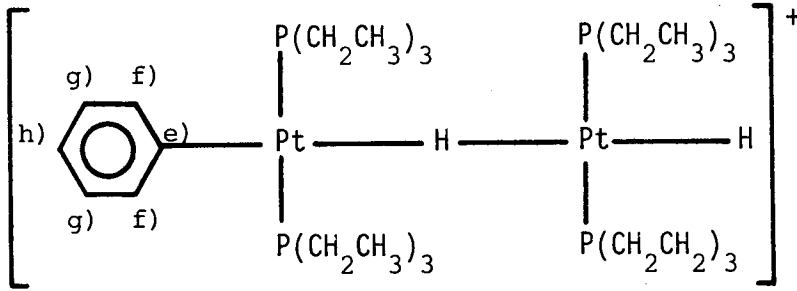
Abbildung 23 : Grafische Darstellung von  $J(\text{Pt},\text{Pt})$  gegenüber dem Pt-Pt Abstand von mehrkernigen Platin-Komplexen



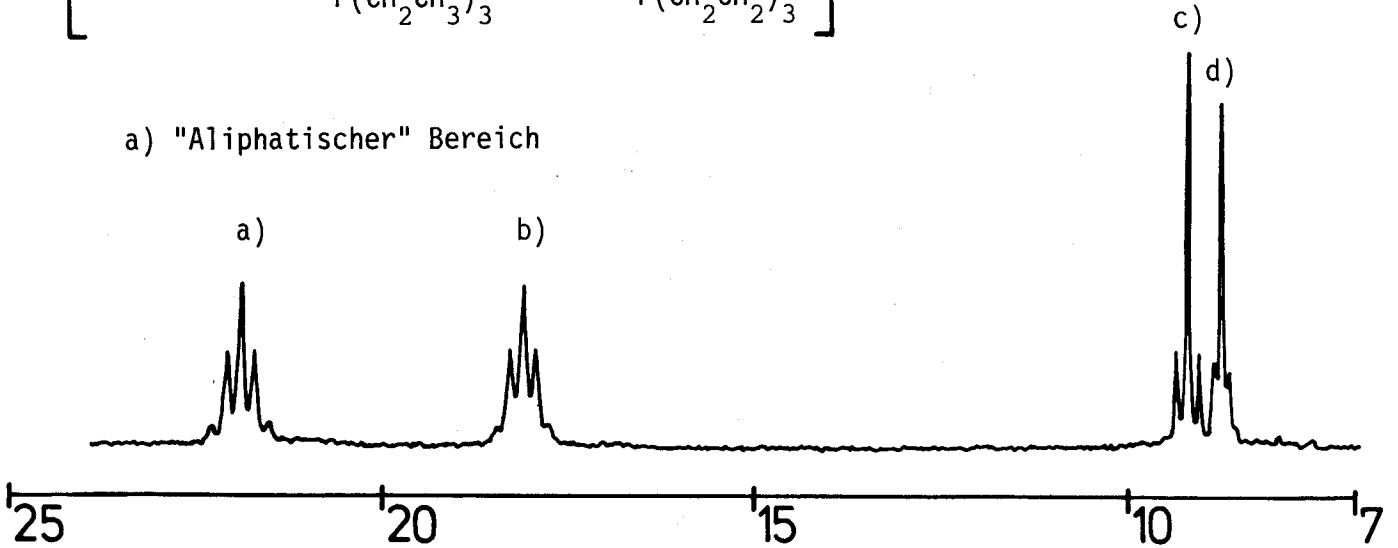
In Klammern [ ] sind die röntgenografisch untersuchten "ähnlichen" Verbindungen angegeben, falls ein direkter Vergleich mangels  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Daten unmöglich war.



Abbildung 24 : Das 100.6MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]\text{BPh}_4$  ( $16^{\text{E}}$ )

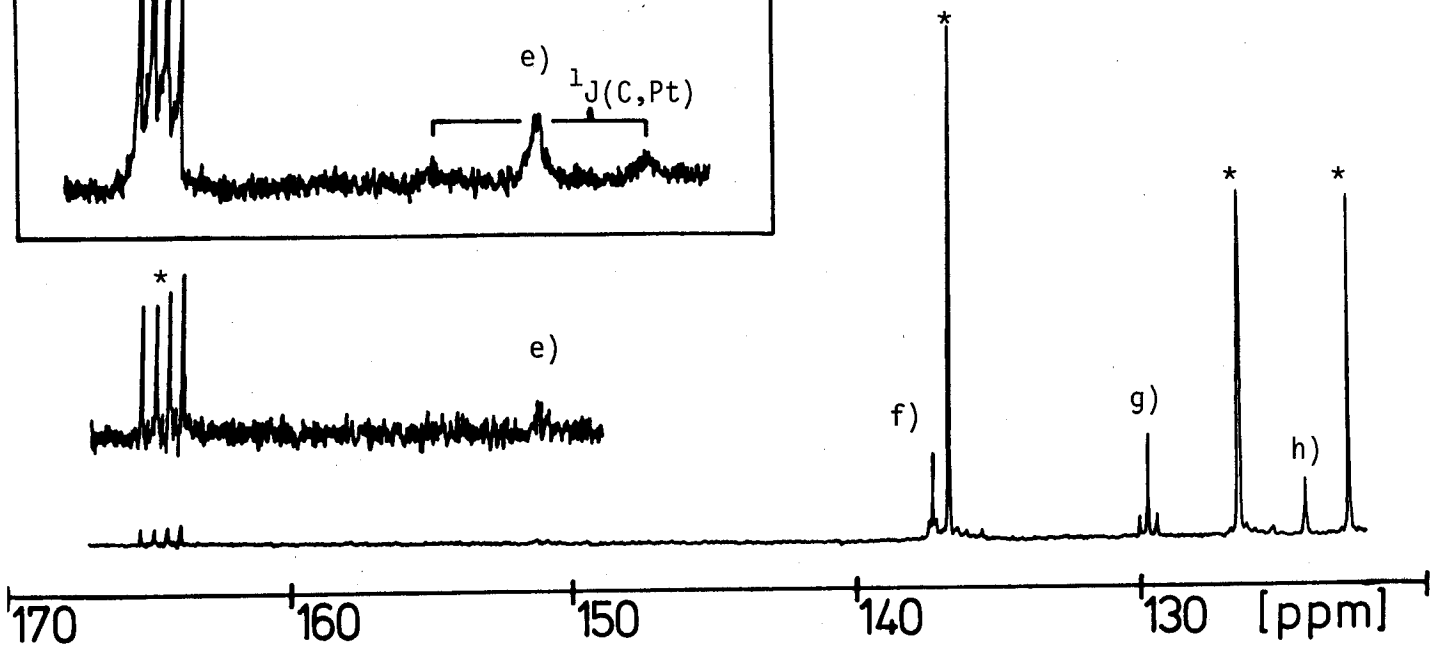
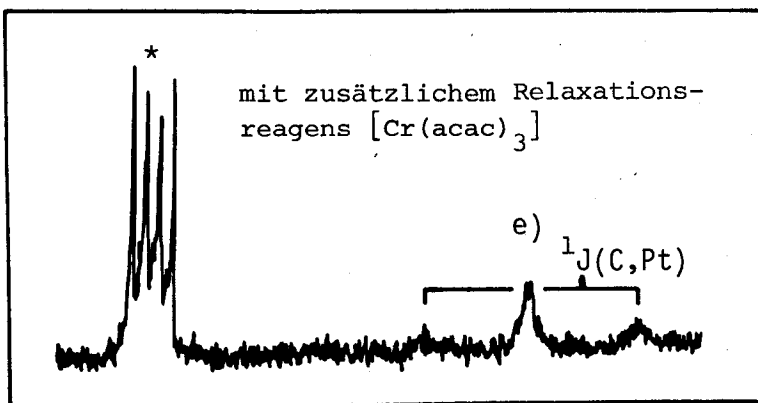


a) "Aliphatischer" Bereich



b) "Aromatischer" Bereich

( mit einem \* bezeichnete Linien stammen vom  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anion)



Resonanzen kann wiederum wie beim  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum nur mit Hilfe von Analogiebetrachtungen vollzogen werden. Vergleiche mit dem  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von *trans*-[ PtH(CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (14<sup>E</sup>)(vgl. Abschnitt 4.2.) erlauben die bis jetzt durchwegs gültige Formulierung, dass die Signale bei höherem Feld den PEt<sub>3</sub> Gruppen zugeordnet werden können, die am Pt-Atom mit der Phenylgruppe koordinieren. Im aromatischen Bereich sind neben den Signalen des BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>Anions <sup>91</sup> drei Signale der koordinierten Phenylgruppe eindeutig beobachtbar:  $\delta(\text{C}_{ortho}) = 136.8$ ,  $^2\text{J}(\text{C}_{ortho}, \text{Pt}) = 27.4\text{Hz}$ ;  $\delta(\text{C}_{meta}) = 129.1$ ,  $^3\text{J}(\text{C}_{meta}, \text{Pt}) = 66\text{Hz}$ ;  $\delta(\text{C}_{para}) = 123.6$ . Da das direkt am Pt-Atom  $\sigma$ -gebundene C-Atom offenbar eine sehr grosse Relaxationszeit gegenüber den andern C-Atomen aufweist, kann das Signal nur mit Hilfe des Relaxationsreagens [ Cr(acac)<sub>3</sub> ] einigermaßen hervorgebracht werden ( $\delta(\text{C}) = 151$ ,  $^1\text{J}(\text{C}, \text{Pt}) = 780\text{Hz}$ ). Die Zuordnung der einzelnen Signale ist an einer Reihe von Platin-Phenyl-Verbindungen durchgeführt worden <sup>88,92</sup>. Für die untersuchten Phenylkomplexe gilt:

$135 < \delta(\text{C}_{ortho}) < 140\text{ppm}$	$20 < ^2\text{J}(\text{C}, \text{Pt}) < 40\text{Hz}$
$126 < \delta(\text{C}_{meta}) < 129\text{ppm}$	$40 < ^3\text{J}(\text{C}, \text{Pt}) < 80\text{Hz}$
$120 < \delta(\text{C}_{para}) < 125\text{ppm}$	$0 < ^4\text{J}(\text{C}, \text{Pt}) < 12\text{Hz}$
$118 < \delta(\text{C-Pt}) < 142\text{ppm}$	$600 < ^1\text{J}(\text{C}, \text{Pt}) < 900\text{Hz}$

Die beobachteten  $^{13}\text{C}$ -NMR Parameter von [ Pt<sub>2</sub>H( $\mu$ -H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ]<sup>+</sup>(16<sup>E</sup>) liegen alle mit Ausnahme der chemischen Verschiebung des direkt am Pt gebundenen C-Atoms klar innerhalb der angegebenen Grenzen.

#### 5.2.4. Strukturbestimmungen von mehrkernigen Metall-Hydrid-Verbindungen, die eine M-H-M Brücke enthalten

---

##### 5.2.4.1. Die Röntgenstruktur von [ Pt<sub>2</sub>H( $\mu$ -H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ]BPh<sub>4</sub> (16<sup>E</sup>)

---

Da bis heute noch keine Kristallstruktur eines Platin-Komplexes mit einer Hydridbrücke bekannt ist, wurde eine Röntgenuntersuchung zur Strukturaufklärung von [ Pt<sub>2</sub>H( $\mu$ -H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ]BPh<sub>4</sub> (16<sup>E</sup>) durchgeführt. Eine perspektive Ansicht des Kations ist in Abbildung 24 wiedergegeben, und eine Auswahl der relevanten Parameter in Tabelle 16 zusammengestellt.

Obwohl die beiden Hydrid-H-Atome bis zum gegenwärtigen Stand der Verfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, sind ihre Positionen aus den Schweratom-Lagen

Abbildung 25 : Die Röntgenstruktur von  $[Pt_2H(\mu-H)(Ph)(PET_3)_4]BPh_4$  ( $16^E$ )

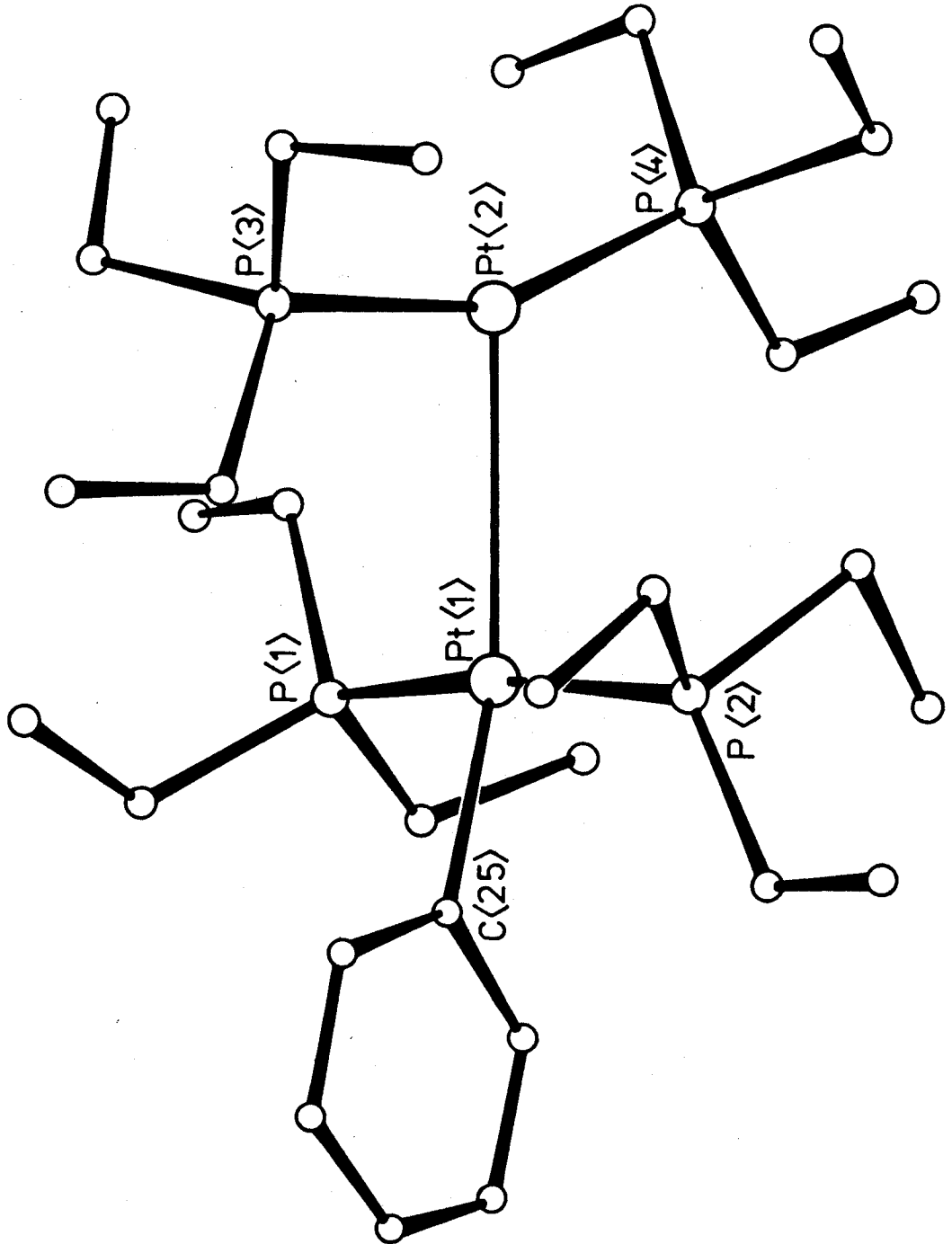


Tabelle 16 : Relevante Strukturparameter der Verbindung



Bindungslängen		Bindungswinkel	
Pt(1)-Pt(2)	3.09 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	P(1)-Pt(1)-Pt(2)	93.7 $^{\circ}$
Pt(1)-P(1)	2.29	P(1)-Pt(1)-P(2)	169.4
Pt(1)-P(2)	2.31	P(1)-Pt(1)-C(25)	87.8
Pt(1)-C(25)	2.02	P(2)-Pt(1)-Pt(2)	93.0
Pt(2)-P(3)	2.26	P(2)-Pt(1)-C(25)	87.9
Pt(2)-P(4)	2.30	C(25)-Pt(1)-Pt(2)	164.3
		Pt(1)-Pt(2)-P(3)	91.1
		Pt(1)-Pt(2)-P(4)	112.0
Diederwinkel		P(3)-Pt(2)-P(4)	156.8
P(1)-Pt(1)-Pt(2)-P(3)	87.4 $^{\circ}$		
P(1)-Pt(1)-Pt(2)-P(4)	-90.4		
P(2)-Pt(1)-Pt(2)-P(3)	-100.6		
P(2)-Pt(1)-Pt(2)-P(4)	81.6		

ableitbar:  $\text{H}_b$  befindet sich annähernd in *trans*-Stellung zu C(25), und  $\text{H}_t$  an Pt(2) *trans* zu  $\text{H}_b$ . Der grosse Pt-Pt Abstand (3.09 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ) entspricht einer einfachen Hydrido-Verbrückung<sup>93,94</sup>. Der C(25)-Pt(1)-Pt(2) Winkel von 164.3 $^{\circ}$ , wohl das wichtigste Strukturmerkmal der Verbindung (16 $^{\text{E}}$ ), zeigt, dass  $\text{H}_b$  nicht kollinear mit den beiden Pt-Zentren angeordnet ist. Diese M-H-M Anordnung scheint charakteristisch für monohydrido-verbrückte Metall-Komplexe zu sein<sup>94</sup>. Die Ebene durch P(3), Pt(2) und P(4) schliesst mit der Koordinationsebene von Pt(1) einen Winkel von ca. 85 $^{\circ}$  ein. Die Ebene des Phenylrings schliesst mit der Ebene aufgespannt durch P(1), P(2) und C(25) ebenfalls einen Winkel von ca. 85 $^{\circ}$  ein. Weiter fällt auf, dass die vier Atome C(25), P(1), P(2) und Pt(1) nicht in einer Ebene liegen, sondern das Pt-Atom 0.2  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  oberhalb der durch die drei andern Atome definierten Ebene liegt.

Wie aus den in Abschnitt 5.2.5. durchgeführten Reaktionen hervorgeht, scheint die Bindung Ph-Pt-- $\text{H}_b$  stärker zu sein als  $\text{H}_b$ --Pt- $\text{H}_t$ , was auf einen stärkeren *trans*-Einfluss<sup>68</sup> des endständigen Hydrids gegenüber der Phenylgruppe hindeutet. Vermutlich kann dieser Sachverhalt auf beliebige  $\sigma$ -gebundene

C-Liganden verallgemeinert werden <sup>38</sup>.

#### 5.2.4.2. Die M-H-M Bindung <sup>94</sup>

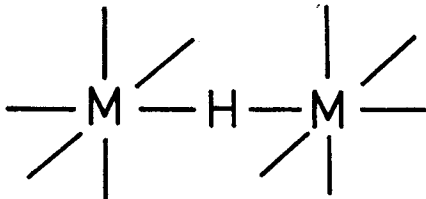
(Alle Literaturzitate für die in diesem Abschnitt erwähnten Arbeiten sind, falls nicht speziell angegeben, in der Arbeit von Bau <sup>94</sup> zusammengefasst.)

Die M-H-M Brücken-Bindung ist eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung, wobei die B-H-B Bindung als deren Prototyp herangezogen werden kann. Während die Strukturaufklärung mit Hilfe von Neutronenbeugungs-Analysen für Bor-Hydride im allgemeinen Schwierigkeiten bietet, können die Uebergangsmetall-Komplexe, die eine M-H-M Bindung enthalten, problemlos untersucht werden. Ursprünglich glaubte man, die Lage des Brücken-Hydrid-H-Atoms ausgehend von der Koordinationsgeometrie rund um das Metall herum bestimmen zu können. Die meist oktaedrische Koordination diene als internes Koordinatensystem, um auf die Richtung des Orbitals zu schliessen, das vom Metall gebraucht wird, um die M-H-M Bindung zu erzeugen.

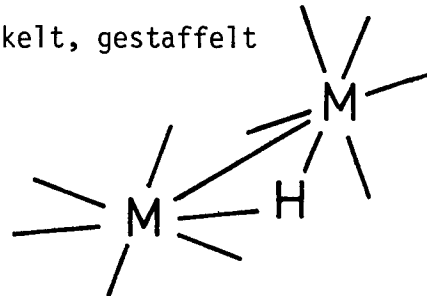
Das klassische M-H-M System ist das  $[HCr_2(CO)_{10}]^-$  Anion, mit der  $D_{4h}$  Symmetrie (linear, ekliptisch).

Abbildung 26 : Zwei mögliche Geometrien, die für Komplexe vom Typ  $[M_2(\mu-H)(CO)_{10}]^-$  beobachtet wurden:

a) linear, ekliptisch



b) gewinkelt, gestaffelt



Die Struktur von  $[Et_4N][Cr_2(\mu-H)(CO)_{10}]^-$  ist mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse im Jahre 1966 von Dahl bestimmt worden. Es ist eines der ersten Beispiele, wo die Lage des Hydrid-H-Atoms in einem Uebergangsmetall-Komplex auf indirektem Wege bestimmt worden ist. Die ungewöhnlich lange Metall-Metall Bindung von  $3.41\text{\AA}$  ( $0.44\text{\AA}$  länger als eine direkte Cr-Cr Bindung), verbunden mit einer ideal oktaedrischen Koordination um die Chrom-Atome liess

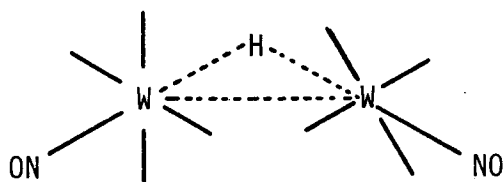
Tabelle 17 : Zusammenstellung der durch Neutronenbeugung bestimmten  
Strukturen von Verbindungen, die eine M-H-M Bindung enthalten

Verbindung	M-H [ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ]	M-H-M [ $^{\circ}$ ]	M-M [ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ]
$[\text{NEt}_4][\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$	1.737(19) 1.707(21)	158.9(6)	3.386(6)
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\text{cp})_2(\text{CO})_4(\text{PMe}_2)]$	1.851(4) 1.869(4)	122.9(2)	3.267(2)
$[\text{NEt}_4][\text{W}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$	1.718(12) 2.070(12)	137.2(4)	3.528(3)
$[\text{W}_2(\mu\text{-H})(\text{NO})(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_8]$	1.859(6) 1.894(6)	129.4(3)	3.393(4)
$[\text{W}_2(\mu\text{-H})(\text{NO})(\text{CO})_9]$	1.875(4) 1.876(4)	125.0(2)	3.328(3)
$[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$	1.86	92.6	2.69
$[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{CO})_{10}]$	1.813(4) 1.857(4)	101.6(2)	2.845(2)
$[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CHD})(\text{CO})_{10}]$	1.7(1) 2.0(1)	112	3.066(6)
$[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{PEt}_2\text{Ph})_4]$	1.878(7)	85.0(3)	2.538(4)
$[\text{Ir}_2(\mu\text{-H})(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]\text{BF}_4$	1.75(1)	89.5(8)	2.458(6)
$[(\text{Cp})_2(\text{CO})\text{Nb}(\mu\text{-H})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ *	Nb-H 1.91(3) Fe-H 1.61(3)	141.3(23)	3.324(1)

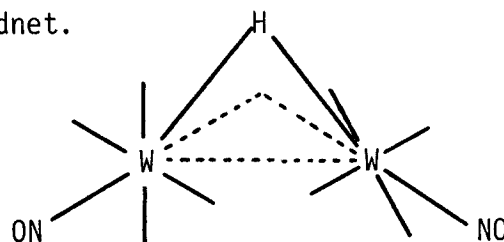
\*Lit. 95, Röntgenstruktur-Analyse

vermuten, dass die M-H-M Bindung linear sei.

Von den andern bekannten Beispielen  $[ Mo_2(\mu-H)(CO)_{10} ]^-$  nahm man ähnliche Geometrien an. *Bau* führte anschliessend eine Röntgenstruktur-Analyse der neutralen Verbindung  $[ W_2(\mu-H)(CO)_9(NO) ]$  durch. Ueberraschenderweise ist die Molekel nicht mehr linear sondern gewinkelt, und die Carbonylgruppen sind gestaffelt und nicht mehr ekliptisch angeordnet.



vorausgesagter W-H-W Winkel :  $159^\circ$



beobachteter W-H-W Winkel :  $125^\circ$

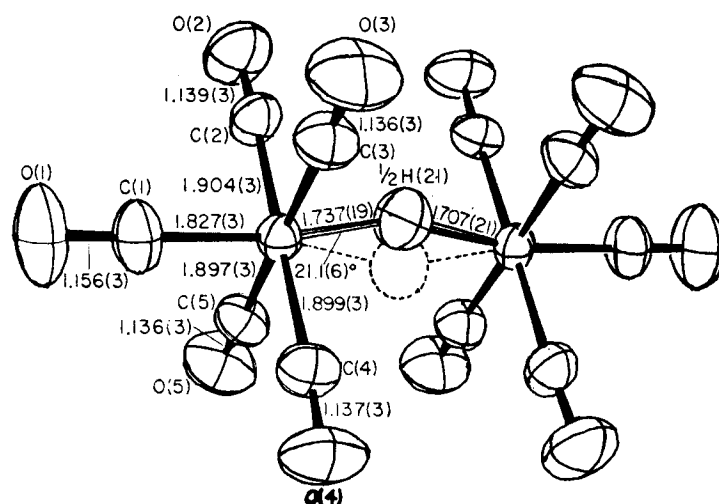
Die NO-Gruppen sind im gleichen Verhältnis verteilt auf die beiden eingezeichneten Koordinationsstellen. Der Schnittpunkt der beiden W-NO Achsen führte zu einer falschen Lokalisierung des Hydrid-H-Atoms, wie später *Bau* mit Hilfe eines Neutronenbeugungsexperimentes zeigen konnte. Die W-NO Vektoren zeigen auf das Zentrum des durch die beiden W-Atome und dem verbrückenden Hydrid-H-Atom aufgespannten Dreiecks. Dieses unerwartete Resultat lässt vermuten, dass die Natur der M-H-M Bindung so ist, dass alle drei Orbitale in einem gewissen Bereich überlappen, d.h. man vermutet, dass bei der M-H-M Bindung immer auch eine Metall-Metall Wechselwirkung vorliegt.

Anschliessend wurden genauere Untersuchungen des Anions  $[ W_2(\mu-H)(CO)_{10} ]^-$  durchgeführt, um abzuklären, ob es sich wirklich um eine lineare, ekliptische Verbindung wie angenommen handelt. Das Anion der Verbindung  $[ N(PPh_3)_2 ] [ W_2(\mu-H)(CO)_{10} ]$  hat eine gewinkelte, gestaffelte Geometrie, während das Anion der Verbindung  $[ NEt_4 ] [ W_2(\mu-H)(CO)_{10} ]$  mehr oder weniger eine lineare, ekliptische Geometrie aufweist. Im übrigen beobachtet man auch verschiedene Bindungslängen der W-W Bindung in den beiden Verbindungen. Die Untersuchung der Struktur von  $[ NEt_4 ] [ W_2(\mu-H)(CO)_{10} ]$  bei sehr tiefen Temperaturen (14K) ergibt, dass das, was bei Raumtemperatur als angeblich lineares, ekliptisches Anion  $[ W_2(\mu-H)(CO)_{10} ]^-$  erscheint, sich bei tiefen Temperaturen als Ueberlagerung von zwei gewinkelten, einigermaßen ekliptischen Anionen erweist.

Während der letzten Jahre hat man nun langsam Einblick in die wahre Struktur von  $[ M_2(\mu-H)(CO)_{10} ]^-$  erhalten, und es zeigt sich, dass das Ganze komplizier-

er als ursprünglich angenommen ist. Kürzlich ist die Struktur von  $[\text{NET}_4]^-$   $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$  noch einmal mit Neutronen untersucht worden.

Abbildung 27 : Die Struktur von  $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$

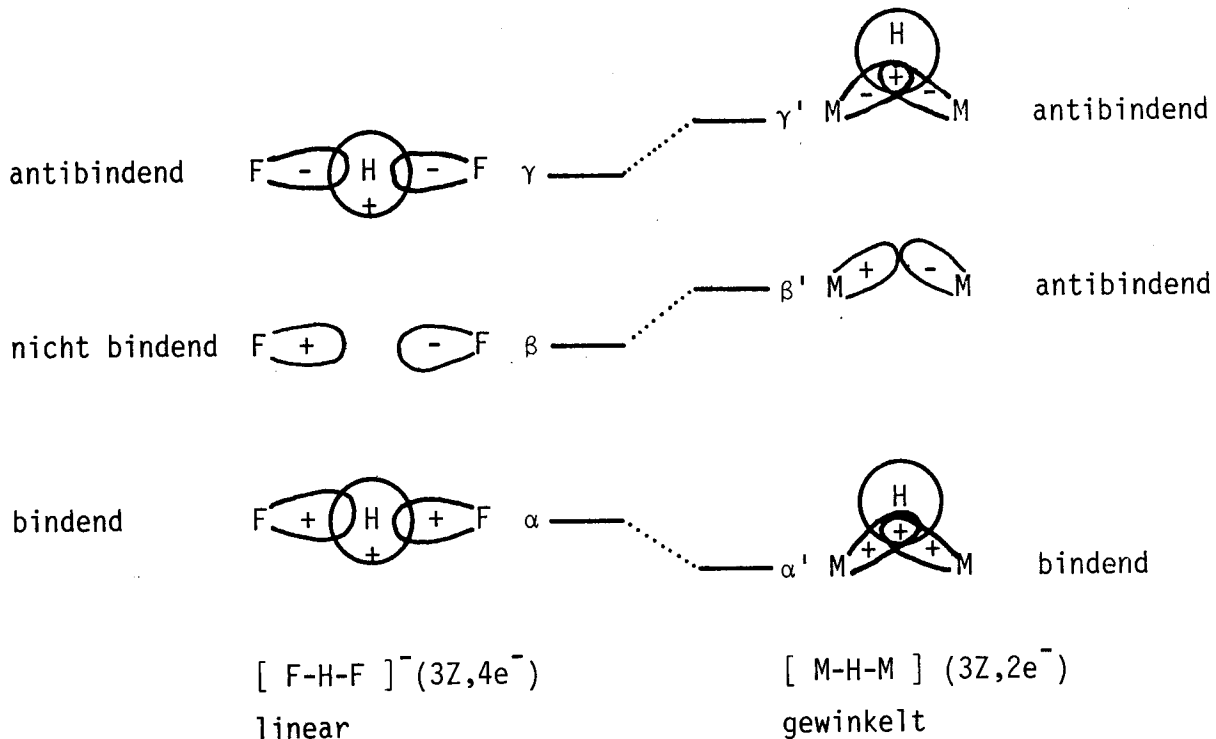


Zum grossen Erstaunen fand man, dass das verbrückende H-Atom nicht auf der Cr-Cr Achse liegt, sondern  $0.3\text{\AA}$  ausserhalb der Mitte der Cr-Cr Bindung. Da aber für das Anion ein Symmetriezentrum gefunden wurde, muss daraus geschlossen werden, dass das, was beobachtet wird, in Wirklichkeit einer 1:1 Ueberlagerung von zwei gewinkelten Cr-H-Cr Einheiten ( $\text{Cr}-\text{H}-\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}-\text{H}-\text{Cr}$ ) entspricht.

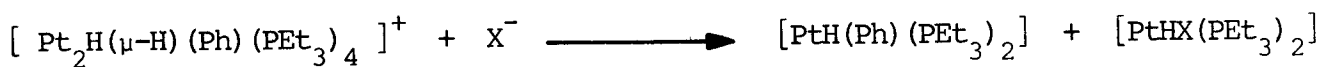
Aus den bisher erwähnten Tatsachen kann geschlossen werden, dass die elektronenarme 3-Zentren-2-Elektronen Bindung von Natur aus gewinkelt ist. Ein qualitatives MO-Argument kann zur Illustrierung dieses Punktes herangezogen werden. Schema 4 vergleicht die lineare  $[\text{F-H-F}]^-$  Bindung (3-Zentren-4-Elektronen Bindung) mit der gewinkelten M-H-M Bindung (3-Zentren-2-Elektronen Bindung). Falls man davon ausgeht, dass eine bedeutende Ueberlappung der beiden Metallorbitale vorliegt, die an der M-H-M Bindung beteiligt sind, so kann man abschätzen, dass das mittlere Orbital  $\beta$ , welches im Falle von  $[\text{F-H-F}]^-$  nichtbindend ist, für das M-H-M System zu einem antibindenden Orbital  $\beta'$  wird. Das M-H-M System wird nun die gewinkelte Konfiguration vorziehen und keine zusätzlichen



Schema 4 : Qualitativer Vergleich zwischen dem linearen ( $3Z, 4e^-$ ) und dem gewinkelten ( $3Z, 2e^-$ ) X-H-X System



Elektronen in das energetisch ungünstige Orbital  $\beta'$  aufnehmen. Falls es dazu gezwungen würde, so würde das M-H-M System eine lineare Konfiguration ( $3Z, 4e^-$ ) anstreben, welche höchst wahrscheinlich nicht stabil wäre und eine Dissoziation (M-H, M) zur Folge hätte, Beispiel:



Das Argument kann anders geführt werden: Das Vorhandensein einer M-M Ueberlappung in einer M-H-M Bindung stabilisiert das 3-Zentren Orbital  $\alpha'$ , aber destabilisiert das M-M antibindende Orbital  $\beta'$ , welches auf der andern Seite nicht bindend wäre wie  $\beta$ , falls keine M-M Ueberlappung vorhanden wäre. So lange nur 2 Elektronen im System vorkommen, gibt es keine Probleme:  $\alpha'$  ist gefüllt,  $\beta'$  ist leer. Dagegen, wenn zwei zusätzliche Elektronen ins System gebracht würden, so würde das energetisch ungünstige  $\beta'$  Orbital gefüllt. Dies hätte wiederum zur Folge, dass die beiden Metall-Atome auseinandergezerrt würden, was zum erwähnten Auseinanderfallen (Dissoziation) des Systems führen würde. Nach *R. Hoffmann* ist das in Schema 4 dargestellte Diagramm dem  $H_3$ -System nicht unähnlich, welches für den 2-Elektronen Fall ( $H_3^+$ ) als stabiles gleichseitiges Dreieck existiert, aber im 4-Elektronen Fall ( $H_3^-$ ) nicht gebunden ( $H_2 + H^-$ ) ist. Das  $H_3^-$ -System, obwohl nicht stabil, zieht die lineare Geometrie einer gewinkelten in irgend einem Abstand vor.

5.2.5. Die Reaktivität von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $16^{\text{E}}$ )

Einen Ueberblick der vorläufig durchgeführten Reaktionen ausgehend von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $16^{\text{E}}$ ) vermittelt Schema 5. Die Identifizierung der erhaltenen Verbindungen erfolgt in den angegebenen Abschnitten, oder es wird auf die entsprechende Literatur hingewiesen. Die Verbindung ( $16^{\text{E}}$ ) ist sehr reaktiv, und die Pt-H-Pt Bindung kann relativ einfach gespalten werden, auch wenn die Verbindung ( $16^{\text{E}}$ ) in sich selber ausserordentlich stabil ist.

Die Reaktion mit Säuren, die ein nicht koordinierendes Anion aufweisen, ist noch nicht vollständig geklärt <sup>63</sup>.

Mit Aethylen kann die M-H-M Brücke unter Normalbedingungen nicht gespalten werden. Dazu braucht es schon ein aktiviertes Olefin, wie z.B. Methylacrylat. Es erfolgt dabei eine sehr langsame Reaktion zu den postulierten Produkten. Daneben entsteht noch etwas  $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_3] \text{BPh}_4$  ( $10^{\text{E}}$ ). Die einzelnen Verbindungen können nicht voneinander getrennt werden, was eine eindeutige Identifizierung von *trans*- $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  ( $42^{\text{E}}$ ) verunmöglicht. Die Identifizierung erfolgt aus Analogiebetrachtungen mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR Parameter der folgenden Verbindungen:

<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$ ( $42^{\text{E}}$ )	$\delta = 7.7$	$^1J(\text{P},\text{Pt}) = 2878\text{Hz}$
<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{Ph})_2(\text{PEt}_3)_2]$ ( $41^{\text{E}}$ )	8.1	2825
<i>trans</i> - $[\text{PtH}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ ( $14^{\text{E}}$ )	19.6	2758
<i>trans</i> - $[\text{PtH}(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$ ( $11^{\text{E}}$ )	17.3	2797

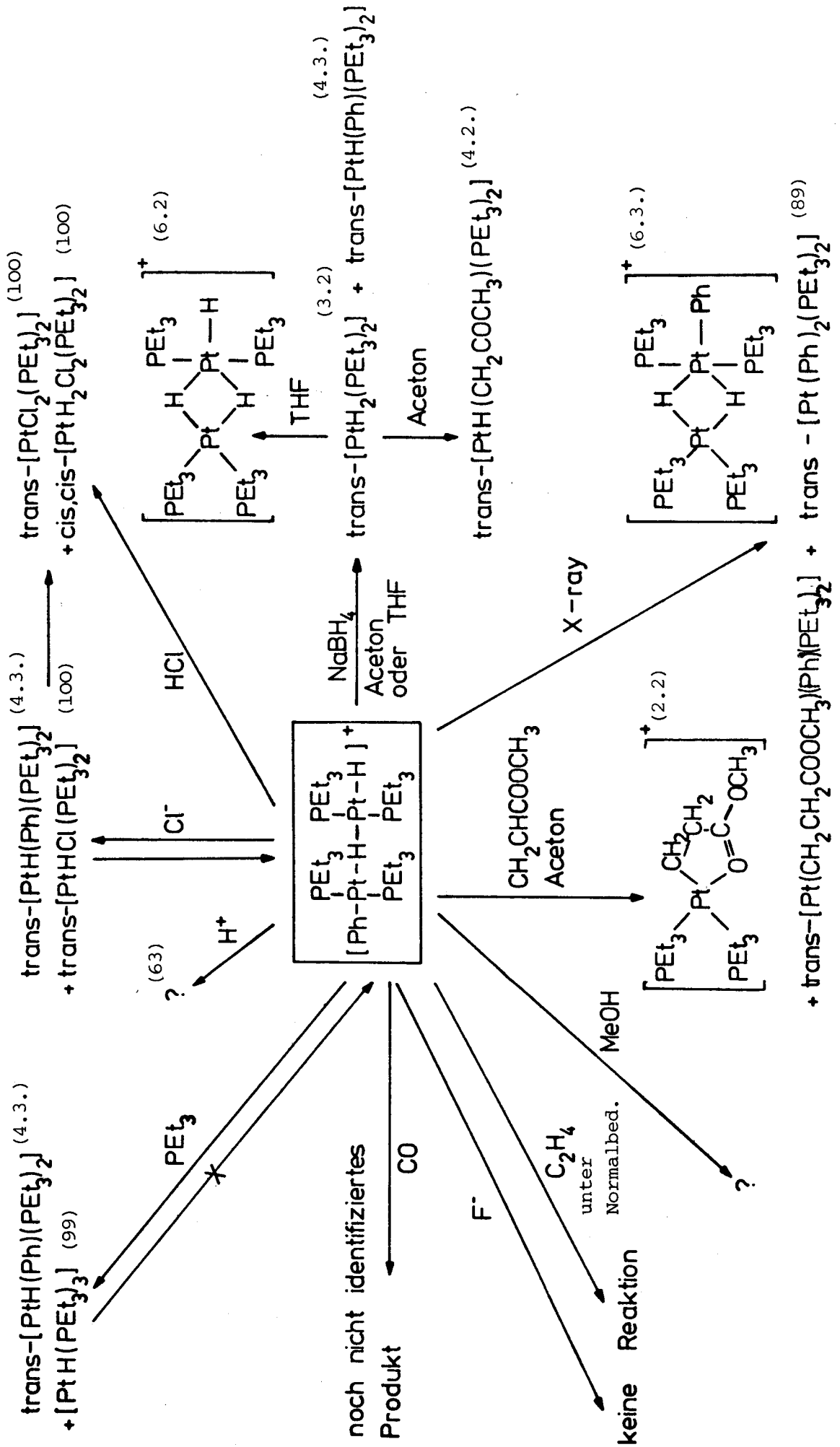
Der Vergleich von

H-Pt-Ph      gegen H-Pt-C  
mit Ph-Pt-Ph      gegen Ph-Pt-C

ist vernünftig, wenn auch nicht eindeutig. Bei der Reaktion von ( $16^{\text{E}}$ ) mit Methylacrylat erhalten wir ein *cis*- und ein *trans*-Einschiebungsprodukt, was auf zwei verschiedene Reaktionsmechanismen der Olefin-Einschiebung hindeutet, und zwar interessanterweise ausgehend vom gleichen Molekül.

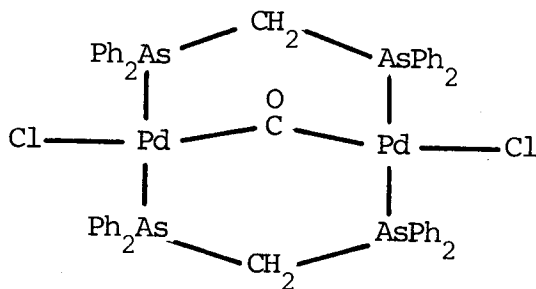
Die Verbindung  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4] \text{BPh}_4$  ( $16^{\text{E}}$ ) reagiert ebenfalls mit CO, wie mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie verfolgte Vorversuche ergaben. Die erhaltenen Reaktionsprodukte sind noch nicht identifiziert worden. Während in  $d_6$ -Aceton die Reaktion zu einem unkontrollierbarem Produktgemisch führt,

Schema 5 : Die Reaktivität von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  (16<sup>E</sup>)

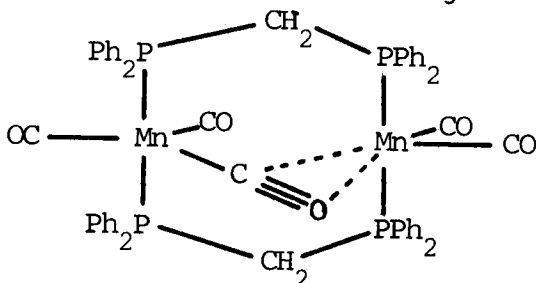


scheint die Reaktion in  $\text{CDCl}_3$  zu einer stabilen Verbindung zu reagieren, wobei aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum entnommen werden kann, die Zweikernigkeit der betreffenden Struktur erhalten bleibt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ist höherer Ordnung, und die P-Atome scheinen alle magnetisch nicht mehr äquivalent zu sein. Aus der Literatur sind drei Bindungsarten einer verbrückenden Carbonyl-Gruppe bekannt, die bei der Strukturaufklärung des erhaltenen Produkts berücksichtigt werden müssen <sup>96,97</sup>:

- Metall-Metall gebundene Carbonylstrukturen, welche durch einen M-C-M Bindungswinkel von ca.  $80 - 85^\circ$  und einer Carbonyl-Streckschwingungsfrequenz  $\nu_{\text{CO}}$  im IR bei ca.  $1850 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert sind,
- Ueberbrückende CO-Gruppe ohne direkte Metall-Metall Bindung, M-C-M Bindungswinkel von ca.  $120^\circ$  und  $\nu_{\text{CO}}$  von ca.  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Verbindungstyp ist relativ selten und wird durch folgendes Beispiel <sup>98</sup> repräsentiert:



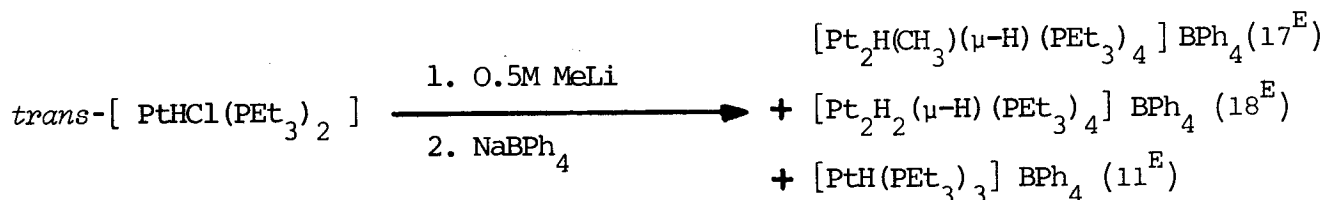
- $[\text{Mn}_2(\text{dppm})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4]$  <sup>97</sup> ist ein Beispiel für eine Verbindung mit einer doppelt verbrückenden Carbonyl-Gruppe, welche einerseits mit dem einsamen Elektronenpaar des C-Atoms zum einen und andererseits als Zweielektronen-Donor durch die CO- $\pi$ -Bindung zum andern Mn-Atom bindet.



### 5.3. $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)_4]$ (17<sup>E</sup>)

Wie in Abschnitt 5.2.1. gezeigt worden ist, kann  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  (16<sup>E</sup>) unabhängig durch eine Kopplungsreaktion von *trans*- $[\text{PtH}(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  (13<sup>E</sup>) mit *trans*- $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$  (1<sup>E</sup>) hergestellt werden. Die Verbindung (13<sup>E</sup>) wird

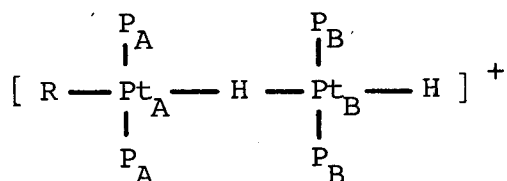
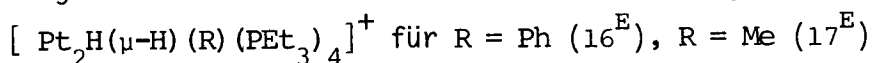
*in situ* aus  $trans\text{-}[\text{PtHCl}(\text{PET}_3)_2]$  ( $1^E$ ) und PhLi erzeugt. Dieser Syntheseweg sollte nun ermöglichen, eine Reihe von monohydridverbrückten zweikernigen Platin-Komplexe vom Typ  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})\text{R}(\text{PET}_3)_4]^+$  ausgehend von ( $1^E$ ) und RLi herzustellen. RLi mit  $trans\text{-}[\text{PtHCl}(\text{PCy}_3)_2]$  ( $1^F$ ) liefert stabile Verbindungen vom Typ  $trans\text{-}[\text{PtH}(\text{R})(\text{PCy}_3)_2]$ . Die Reaktion von  $trans\text{-}[\text{PtHCl}(\text{PET}_3)_2]$  ( $1^E$ ) mit MeLi läuft indes nicht so glatt ab wie die entsprechende Reaktion mit PhLi.



Es entstehen drei Verbindungen, die mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie nachgewiesen werden können. Die Charakterisierung von ( $18^E$ ) erfolgt in Abschnitt 5.4. . Es gelingt durch fraktionierte Kristallisation die Verbindung ( $11^E$ )<sup>99</sup> von den beiden andern neuen Hydrid-Komplexen abzutrennen, die selber nicht von einander getrennt werden konnten.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CH}_3)(\text{PET}_3)_4] \text{BPh}_4$  ( $17^E$ ) in  $\text{CDCl}_3$  liefert die in Tabelle 18 zusammengestellten  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter, die mit denjenigen von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_4]$  ( $16^E$ ) verglichen werden können.

Tabelle 18 : Vergleichende  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter der Verbindungen



R	$\delta(\text{P}_A)$	$^1\text{J}(\text{P}_A, \text{Pt}_A)$	$^3\text{J}(\text{P}_A, \text{Pt}_B)$	$\delta(\text{P}_B)$	$^1\text{J}(\text{P}_B, \text{Pt}_B)$	$^3\text{J}(\text{P}_B, \text{Pt}_A)$	
Ph	9.3	2644	16	19.5	2597	13	
Me	12.9	2677	15	17.9	2599	18	
	28	1	7	9	0.1	28	% Aenderung (R: Ph→Me)

Die erhaltenen  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter sind vereinbar mit der formulierten Struktur von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)_4]$  ( $17^{\text{E}}$ ), da nur grössere Änderungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum bei  $\text{P}_A$  erwartet werden, während bei  $\text{P}_B$  die  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter etwa gleich bleiben sollten.

Man müsste ein 360MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum aufnehmen, um aus der Hydridregion die  $^1\text{H}$ -NMR Parameter der Verbindung ( $17^{\text{E}}$ ) im Gemisch von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $17^{\text{E}}$ ) und  $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\mu\text{-H})(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $18^{\text{E}}$ ) herauszuholen. Die koordinierte  $\text{CH}_3$ -Gruppe erscheint im 90MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bei  $\delta(\text{CH}_3) = 0.53$ ,  $^2\text{J}(\text{H},\text{Pt}) = 68.2\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 6.6\text{Hz}$ . Die entsprechenden Resonanzen erscheinen bei den bekannten Komplexen  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$  innerhalb folgender Bereiche <sup>89</sup>:

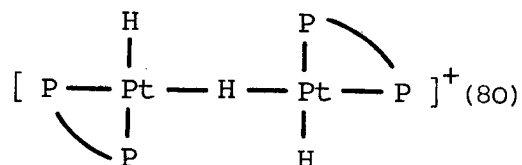
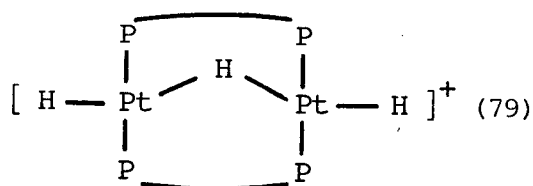
$$0.1 < \delta(\text{CH}_3) < 0.5$$

$$60 < ^2\text{J}(\text{H},\text{Pt}) < 86$$

$$5.5 < ^3\text{J}(\text{H},\text{P}) < 7.0$$

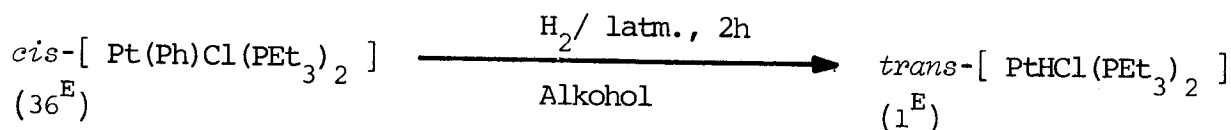
#### 5.4. $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\mu\text{-H})(\text{PEt}_3)_4]^+$ ( $18^{\text{E}}$ )

Wenn die Verbindungen  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $16^{\text{E}}$ ) und  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $17^{\text{E}}$ ) existieren, so sollte es auch möglich sein, die entsprechende Trihydrid-Verbindung  $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\mu\text{-H})(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $18^{\text{E}}$ ) herzustellen, eine Verbindung, die nun direkt mit den beiden bekannten Verbindungen



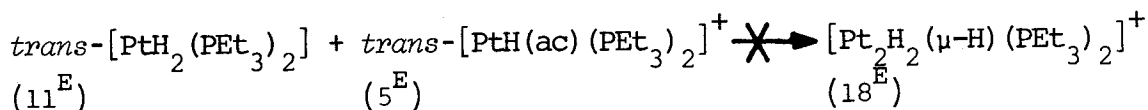
verglichen werden kann.

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, die Verbindung ( $18^{\text{E}}$ ) sauber herzustellen. *Chatt* und *Shaw* <sup>17</sup> beschreiben die folgende Reaktion:



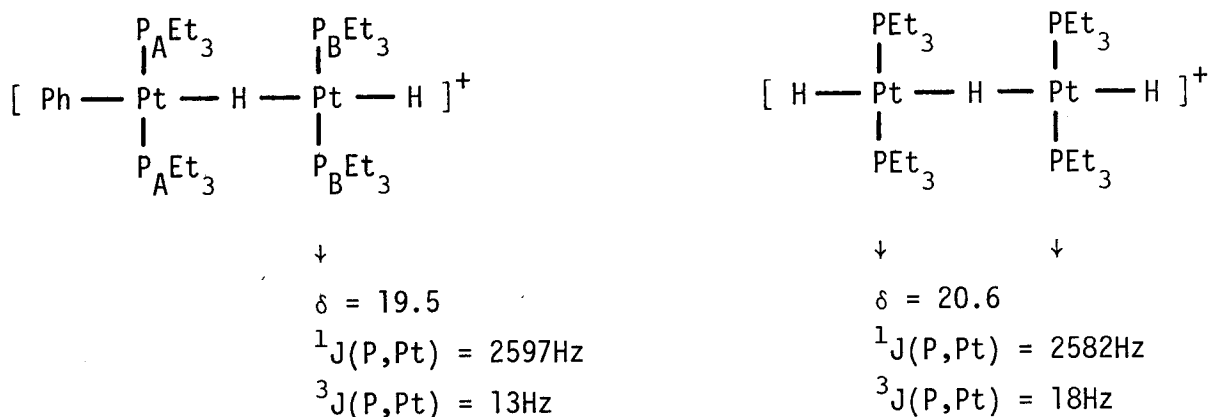
Es gelingt aber nicht, die entsprechende Reaktion ausgehend von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $16^{\text{E}}$ ) durchzuführen, vermutlich weil die Phosphin-Liganden nicht *cis*-ständig koordiniert sind.

Die Kopplungsreaktion

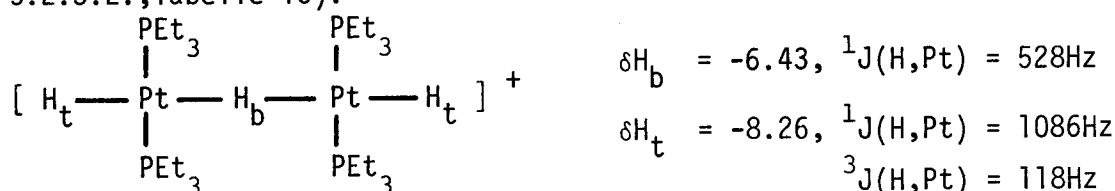


führt ebenfalls nicht zum erwarteten einfachverbrückten Trihydrid (18<sup>E</sup>), sondern es bildet sich ein zweifach verbrückter Trihydrid-Komplex [Pt<sub>2</sub>H(μ-H)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (20<sup>E</sup>), der in Abschnitt 6.2. besprochen wird. Die bei tiefen Temperaturen (-80°C) durchgeführte Reaktion zur Herstellung von [PtH<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] liefert vermutlich die *cis*-Verbindung [PtH<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (12<sup>E</sup>) und nicht die *trans*-Verbindung (11<sup>E</sup>), die bei Raumtemperatur entstehen sollte <sup>61</sup>.

Bei der Reaktion von [PtHCl(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1<sup>E</sup>) mit MeLi (Abschnitt 5.3.), sowie bei der Kopplungsreaktion von [PtH(CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (14<sup>E</sup>) mit (1<sup>E</sup>) ist beide Male eine Verbindung entstanden, deren Struktur vermutlich der gewünschten Verbindung [Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(μ-H)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (18<sup>E</sup>) zugeschrieben werden kann. Die <sup>31</sup>P-NMR Daten (CDCl<sub>3</sub> : δ = 20.6, <sup>1</sup>J(P,Pt) = 2582Hz, <sup>3</sup>J(P,Pt) = 18Hz) von (18<sup>E</sup>) sind vergleichbar mit den NMR Parametern der <sup>31</sup>P-NMR Signale der entsprechenden P<sub>B</sub>-Atome bei der Verbindung [Pt<sub>2</sub>H(μ-H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (16<sup>E</sup>).



Die <sup>1</sup>H-NMR Parameter der Verbindung [Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(μ-H)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (18<sup>E</sup>) konnten aus einem Gemisch von [Pt<sub>2</sub>H(μ-H)(Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (16<sup>E</sup>) und (18<sup>E</sup>) entnommen werden und sind vereinbar mit der postulierten Struktur <sup>63</sup> (vgl. Abschnitt 5.2.3.2., Tabelle 15).

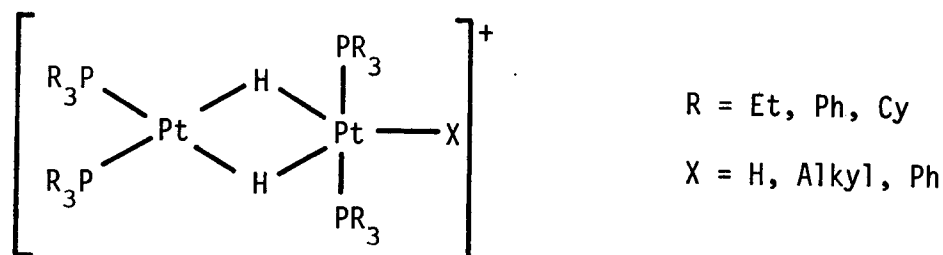


## 6. ZWEIKERNIGE DIHYDRID-VERBRUECKTE PLATIN-VERBINDUNGEN

### 6.1. Einleitung

Auch wenn die Entwicklung der Nickel-Hydrid-Chemie erst in den letzten Jahren richtig in Gang gekommen ist, und auch heute noch viel weniger Hydrid-Verbindungen beim Nickel bekannt sind als etwa beim Platin, sind doch eine ganze Anzahl von interessanten Nickel-Hydrid- und -Alkyl-Verbindungen isoliert worden, die als Modelle dienen, ein besseres Verständnis für den Mechanismus vieler katalytischer Prozesse zu erhalten. Die Vielfältigkeit der Nickel-Hydrid-Verbindungen<sup>101,102</sup> ist allerdings überraschend und vor allem die damit verbundenen Anwendungen. Ein Vergleich der aus der Literatur bekannten neuartigen zweikernigen Platin- bzw. Nickel-Hydrid-Verbindungen untereinander zeigt, dass man sich hier noch im Anfangsstadium eines äusserst interessanten Gebietes der Hydrid-Chemie befindet.

In diesem Kapitel werden eine Reihe von neuartigen Platin-Hydrid-Verbindungen vom Typ



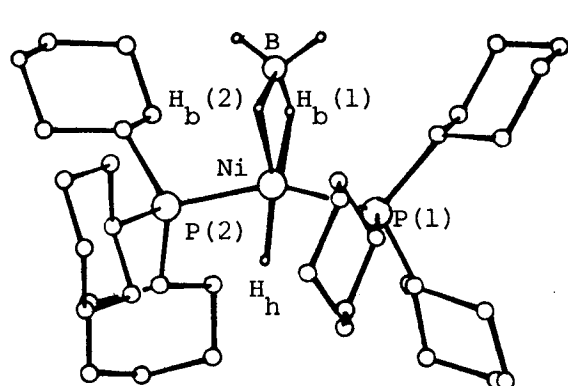
beschrieben. Alle diese Verbindungen haben zwei wichtige Merkmale:

- ein Pt-Atom ist vierfach koordiniert, das andere Pt-Atom ist fünffach koordiniert,
- die beiden Pt-Atome sind durch zwei Hydrid-H-Brücken miteinander verknüpft.

Die Verbindung  $[\text{NiH}(\text{PCy}_3)_2(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2]$  von der eine Kristallstruktur bekannt ist<sup>103</sup>, weist als ähnlichste Verbindung ebenfalls die beiden beschriebenen Merkmale auf. Es handelt sich dabei um eine diamagnetische Verbindung, deren 4 Hydrid-H-Atome um das B-Atom bei Raumtemperatur einem dynamischen Austauschprozess unterworfen sind.



Abbildung 28 : Die Struktur und die wichtigsten Strukturparameter von  
 $[ \text{NiH}(\text{PCy}_3)_2(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2 ]$



Ni-P(1)	2.188(2) Å	P(1)-Ni-P(2)	155.4(7)°
Ni-P(2)	2.187(2)	P(1)-Ni-H <sub>h</sub>	77(3)
Ni-H <sub>h</sub>	1.48(7)	P(1)-Ni-H <sub>b</sub> (1)	102(2)
Ni-H <sub>b</sub> (1)	1.73(5)	P(1)-Ni-H <sub>b</sub> (2)	100(2)
Ni-H <sub>b</sub> (2)	1.76(6)	P(2)-Ni-H <sub>h</sub>	78(3)
		P(2)-Ni-H <sub>b</sub> (1)	100(2)
		P(2)-Ni-H <sub>b</sub> (2)	71(2)
		H <sub>b</sub> (1)-Ni-H <sub>b</sub> (2)	132(3)

Fünffach koordinierte  $d^8$ -Metall-Hydride sind sehr selten. Die wichtigsten davon sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 19 : Zusammenstellung der wichtigsten fünffach koordinierten  
 $d^8$ -Metall-Hydrid-Verbindungen

		<u>Lit.</u>
$[ \text{MH}(\text{PEt}_3)_4 ]\text{BPh}_4$	(M = Ni, Pd, Pt)	104
$[ \text{PtH}(\text{P}(\text{OR})_3)_4 ]\text{BF}_4$	(R = Me, Et)	105
$[ \text{NiH}(\text{dppe})_2 ]\text{ClO}_4$		106

Es sind ebenfalls nur sehr wenige zweikernige Verbindungen bekannt, deren Metallzentren durch eine zweifache Hydrid-H-Brücke verknüpft sind.

Die wichtigsten in unserem Zusammenhang stehenden Verbindungen sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Die Bedeutung dieser neuartigen Komplexe ist offensichtlich: Während die in Tabelle 20 aufgeführten Platin-Komplexe hervorragende Hydrosilylierungskatalysatoren darstellen, sind die Nickel(I)-Verbindungen eindrucksvolle Modellverbindungen bei katalytischen Hydrierungen für die an Nickeloberflächen stattfindende Spaltung des  $\text{H}_2$ -Moleküls<sup>101</sup>.

Das Zusammenfügen der verschiedenen dargestellten Tatsachen führt direkt zu einer Reihe von Fragen die allerdings im Rahmen dieser Abhandlung nicht behandelt werden können:

-Kann die Verbindung  $[ \text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-H})_2\text{PtX}(\text{PR}'_3)_2 ]^+$  als brauchbarer

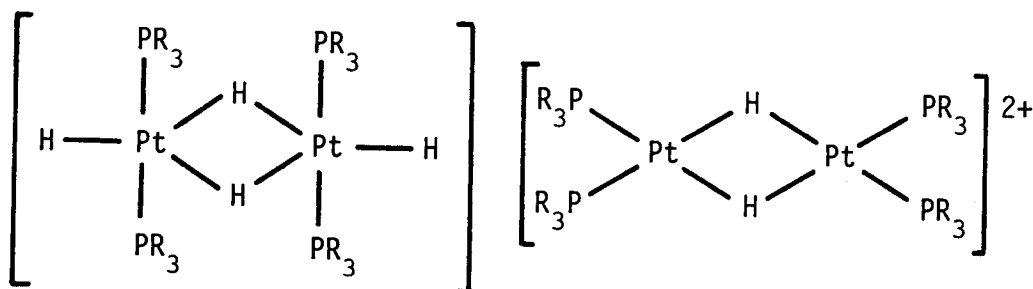
Tabbele 20 : Zusammenstellung von zweikernigen Verbindungen, die eine zweifache Hydrid-H-Brücke enthalten.

		Lit.
$[ Pt_2(\mu-H)_2(MR_3)_2(PCy_3)_2 ]$	M = Si, Ge; R = Me, Et, Bz, Ph	93,107
$[ Pt_2(\mu-H)_2H_2(PCy_3)_2 ]$		93
$[ Ni_2(\mu-H)_2(\overset{\curvearrowright}{P}-P)_2 ]$	$\overset{\curvearrowright}{P}-P = (Cy_3)_2P(CH_2)_n P(Cy_3)_2$ n = 2,3,4	101,102,103

Katalysator eingesetzt werden, wie wirken sich dabei die verschiedenen Pt-Zentren aus, bzw. wie kann die Verschiedenartigkeit der beiden Pt-Zentren geschickt im Rahmen der Katalyse ausgenutzt werden?

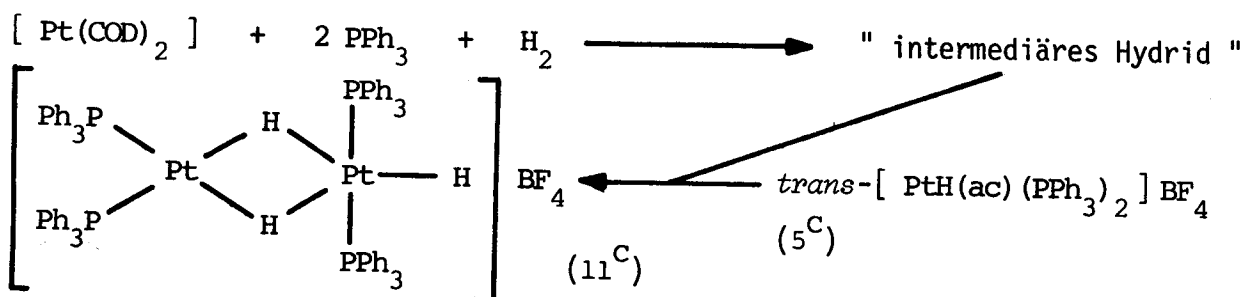
-Existieren die zu den beschriebenen Ni(I)-Hydrid-Komplexen analogen Pt(I)-Verbindungen? Sie sollten durch Deprotonierung des terminalen Hydrids der Verbindung  $[ Pt_2H(\mu-H)_2(PR_3)_4 ]BF_4$  entstehen. Wie weit ist diese Reaktion abhängig von der Wahl der entsprechenden Phosphin-Liganden?

-Gibt es Gründe (für oder dagegen) für die Stabilität der folgenden Verbindungstypen; wie könnten sie hergestellt werden?



### 6.2. $[ Pt_2H(\mu-H)_2(PR_3)_4 ]BF_4$

Der Komplex  $[ Pt_2H(\mu-H)_2(PPh_3)_4 ]BF_4$  ( $11^C$ ) <sup>182</sup>, der erste zweikernige Platin-Hydrid-Komplex mit einem vier- und einem fünffach koordinierten Pt-Atom, wird auf folgendem Weg erhalten:



Die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  mit 2 Mol Phosphin unter Wasserstoffgas gibt bekanntlich bei Raumtemperatur *trans*-ständige Platin-Dihydrid-Bisphosphin-Komplexe<sup>56,61</sup>. Wir vermuten, dass die gleiche Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt zu den entsprechenden *cis*-Dihydrid-Komplexen führt<sup>63</sup>. Das intermediär entstandene Hydrid wird direkt mit *trans*- $[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  ( $5^{\text{C}}$ ) zum Trihydrido-Komplex ( $11^{\text{C}}$ ) umgesetzt, der sich in blassgelben, an der Luft beständigen Kristallen isolieren lässt. Die Charakterisierung von ( $11^{\text{C}}$ ) erfolgt mit Hilfe einer Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektren.

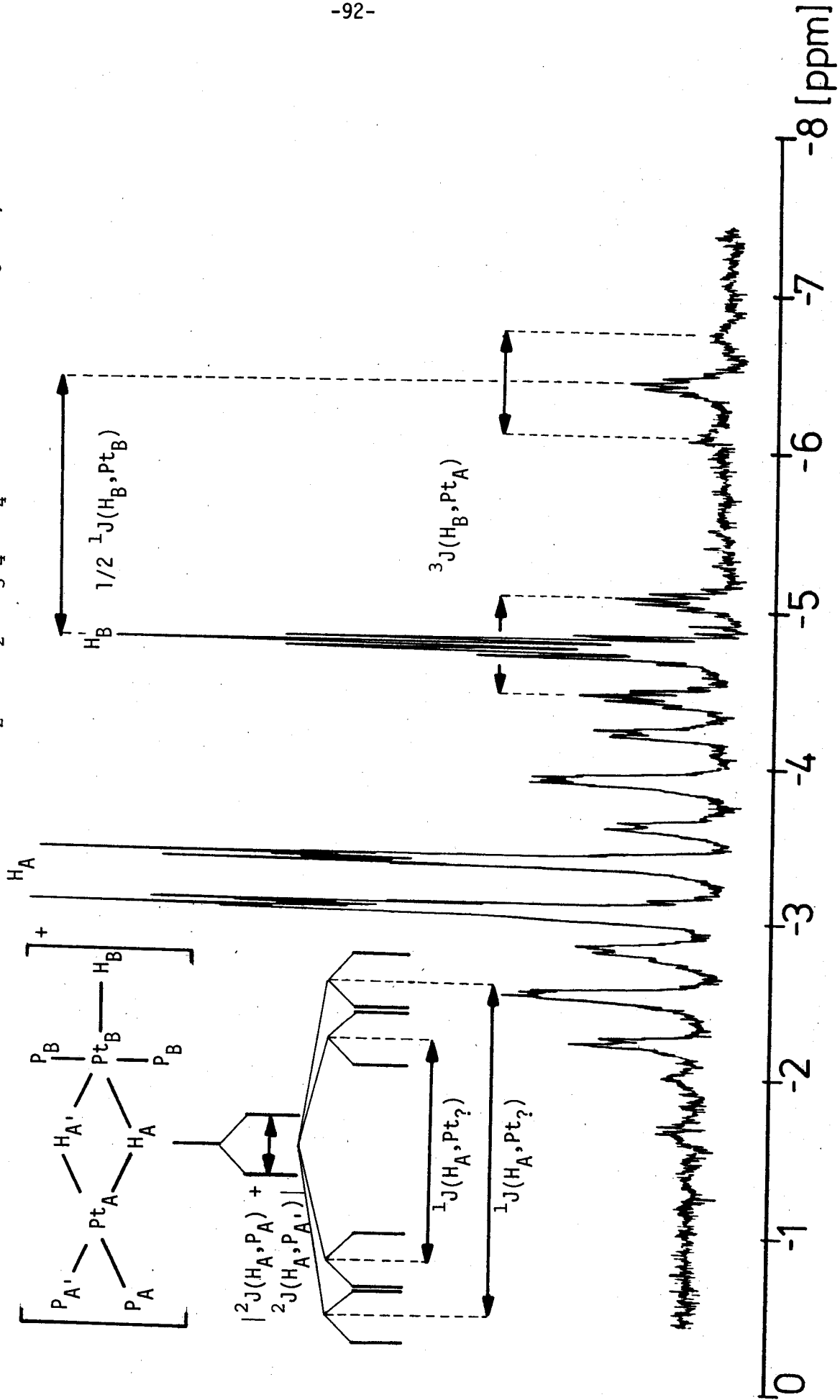
Das 360 MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $d_6$ -Aceton) von ( $11^{\text{C}}$ ) enthält ausser den Signalen der aromatischen Protonen mehrere komplizierte Multipletts bei höherem Feld von TMS in der Hydrid-Region (Abbildung 29). Das Auftreten dieser Hydrid-signale weist auf ein System mit stark gekoppelten Spins; die spektralen Daten wurden durch Computer-Simulation und -Iteration<sup>47</sup> analysiert.

Die Signale werden zweckmässig wie folgt aufgeteilt:

1. Eine Gruppe von Signalen des terminalen Hydrid-H-Atoms ( $\delta\text{H}_B = -4.75$ ), relative Intensität 1, das mit zwei unterscheidbaren  $^{195}\text{Pt}$ -Atomen ( $^1\text{J}(\text{H}_B, \text{Pt}_B) = 1197\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_B, \text{Pt}_A) = 226\text{Hz}$ ), zwei brückenbildenden Hydrid-H-Atomen ( $^2\text{J}(\text{H}_A, \text{H}_B) = 14\text{Hz}$ ) und zwei äquivalenten P-Atomen ( $^2\text{J}(\text{H}_B, \text{P}_B) = 25\text{Hz}$ ) gekoppelt ist.
2. Eine Gruppe von Signalen der brückenbildenden Hydrid-H-Atome ( $\delta\text{H}_A = -3.20$ ), relative Intensität 2, die jeweils mit zwei unterscheidbaren  $^{195}\text{Pt}$ -Atomen ( $^1\text{J}(\text{H}_A, \text{Pt}) = 601$  und  $397\text{Hz}$ ), vier P-Atomen und dem terminalen Hydrid-H-Atom koppeln. Die Aufspaltung dieses Signals in zwei gut getrennte Multipletts rührt vom hohen Wert (110Hz) von  $|^2\text{J}(\text{H}_A, \text{P}_A) + ^2\text{J}(\text{H}_A, \text{P}_{A'})|$  her, der darauf beruht, dass  $^2\text{J}(\text{H}, \text{P})$  für Platin-Komplexe mit einer *trans*-Geometrie gross ( $> 100\text{Hz}$ ) und für Platin-Komplexe mit einer *cis*-Geometrie klein ( $< 25\text{Hz}$ ) ist<sup>109</sup>.

Eine  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR Untersuchung von ( $11^{\text{C}}$ ) (Spektrum analog  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_4]^+$  ( $16^{\text{E}}$ ), Abbildung 21) ergab Signale, die zwei unterscheidbaren Pt-Atomen zugeordnet werden können ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta\text{Pt}_A = -5104$ ,  $\delta\text{Pt}_B = -4756$ ), die ihrerseits mit je zwei äquivalenten, direkt gebundenen P-Atomen koppeln. Die Grössenordnung der beobachteten Pt-Pt-Kopplung ( $^2\text{J}(\text{Pt}_A, \text{Pt}_B) = 325\text{Hz}$ ) ist mit der Kopplung im Komplex  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_4]^+$  ( $16^{\text{Ea}}$ ) (366Hz) und zweikernigen Komplexen mit verbrückenden Liganden vergleichbar<sup>90</sup>.

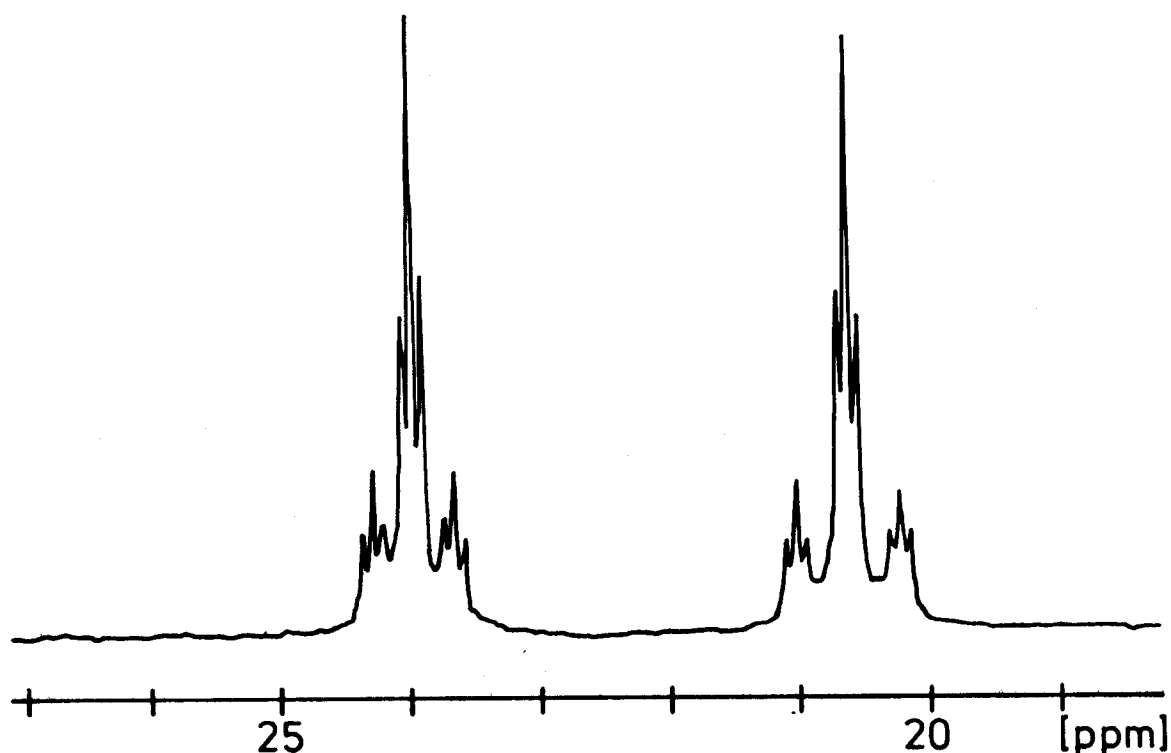
Abbildung 29 : Das 360 MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{PPh}_3)_4][\text{BF}_4]$  ( $11^\circ\text{C}$ ) ("Hydridregion")



Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von (11<sup>C</sup>) entspricht der Erwartung und ist in Abbildung 29 dargestellt. Man erhält dabei die folgenden NMR-Parameter:  
 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  :  $\delta\text{P}_\text{A} = 31.9$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{Pt}_\text{A}) = 3008\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{Pt}_\text{B}) = 42\text{Hz}$ ;  $\delta\text{P}_\text{B} = 26.6$ ,  
 $^1\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{Pt}_\text{B}) = 2803\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{Pt}_\text{A}) = 18\text{Hz}$  .

Das  $^1\text{H}$ -entkoppelte "off-resonance" Spektrum führt zu einer starken Aufspaltung der Signale von  $\text{P}_\text{A}$  und beweist damit unsern Vorschlag der *trans*-Anordnung von P- und Hydrid-H-Atomen an  $\text{Pt}_\text{A}$ .

Abbildung 29 : Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (Hauptlinien) der Verbindungen vom Typ  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})_2\text{X}(\text{PEt}_3)_4]^+$   
 Beispiel:  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})_2\text{H}(\text{PEt}_3)_4]^+$  (20<sup>E</sup>) in  $\text{d}_8$ -THF

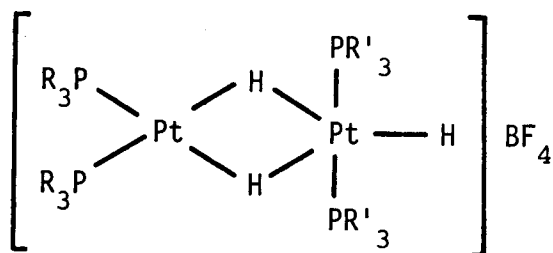


Die einfache Synthese von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{PPh}_3)_4]\text{BF}_4$  (11<sup>C</sup>) erlaubt eine unmittelbare Ausdehnung der Synthese durch durch ersetzen von  $\text{PPh}_3$  durch andere Phosphine. Es gelingt zudem, gemischte Komplexe vom Typ  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-H})_2\text{PtH}(\text{PR}'_3)_2]\text{BF}_4$  auf die gleiche Art herzustellen. Die entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Die Verbindung  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{PEt}_3)_4]\text{BPh}_4$  (20<sup>C</sup>) kann ebenfalls aus der Verbindung  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4]\text{BPh}_4$  (16<sup>E</sup>) hergestellt werden, und zwar durch versetzen von (16<sup>E</sup>) mit einem Ueberschuss an  $\text{NaBH}_4$  in THF (Abschnitt 5.2.5.).

Es erfolgt dabei eine katalytische Zersetzung von  $\text{NaBH}_4$  unter Freisetzung von  $\text{H}_2$ <sup>110</sup> neben der Spaltung von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_4]\text{BPh}_4$  (16<sup>E</sup>) in *trans*- $[\text{PtH}_2(\text{PET}_3)_2]$  (11<sup>E</sup>) und *trans*- $[\text{PtH}(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  (13<sup>E</sup>). Das verwendete THF ist dabei nicht absolutiert worden, und es ist durchaus möglich, dass auch vorkommende Spuren von Wasser im THF an der Reaktion beteiligt sind. Die Verbindung  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{PET}_3)_4]^+$  (20<sup>E</sup>) entsteht nur aus der Verbindung (11<sup>E</sup>), die vermutlich vorerst zur Pt(0)-Verbindung "PtP<sub>2</sub>" reduziert wird, während (13<sup>E</sup>) an dieser Reaktion nicht beteiligt ist. Durch geeignete Wahl eines stärkeren Reduktionsmittels, unter gleichzeitiger Protonierung der Phenylgruppe, sollte es möglich sein, (16<sup>E</sup>) quantitativ in (20<sup>E</sup>) überzuführen.

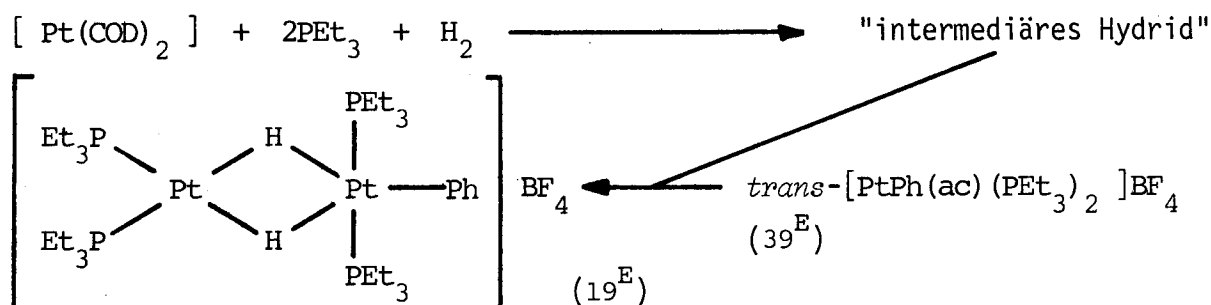
Tabelle 21 : <sup>31</sup>P-NMR Parameter von zweikernigen dihydrid-verbrückten Platin-Komplexen vom Typ



Index	Verbindung	Lsm.	$\delta\text{P}$	$^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$	$^3\text{J}(\text{P},\text{Pt})$	$^4\text{J}(\text{P},\text{P})$
11 <sup>C</sup>	R = Ph	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31.9	3008	42	3
	R' = Ph		26.6	2805	18	
20 <sup>E</sup>	R = Et	d <sub>8</sub> -THF	20.6	2741	29	3
	R' = Et		24.0	2538	23	
11 <sup>F</sup>	R = Cy	d <sub>6</sub> -Aceton	38.5	2864	49	2:3
	R' = Cy		38.7	2649	13	
21 <sup>E</sup>	R = Ph	d <sub>6</sub> -Aceton	34.6	2989	20	2
	R' = Et		23.7	2483	23	
12 <sup>F</sup>	R = Ph	d <sub>6</sub> -Aceton	34.0	3022	30	2
	R' = Cy		43.9	2576	18	

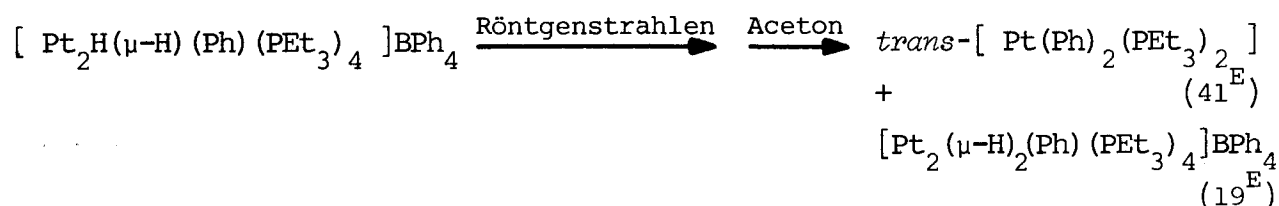
6.3.  $[ \text{Pt}_2(\mu\text{-H})_2(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4 ]^+ (19^{\text{E}})$

Die Verbindung  $[ \text{Pt}_2(\mu\text{-H})_2(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4 ]\text{BF}_4 (19^{\text{E}})$  wird analog zur Verbindung  $[ \text{Pt}_2(\mu\text{-H})_2\text{H}(\text{PEt}_3)_4 ]\text{BF}_4 (20^{\text{E}})$  hergestellt.



Es handelt sich dabei um die isomere Verbindung zu  $[ \text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4 ]^+ (16^{\text{E}})$ , eine dihydrid-verbrückte zweikernige Verbindung, wiederum mit einem vier- und einem fünffach koordinierten Pt-Atom.

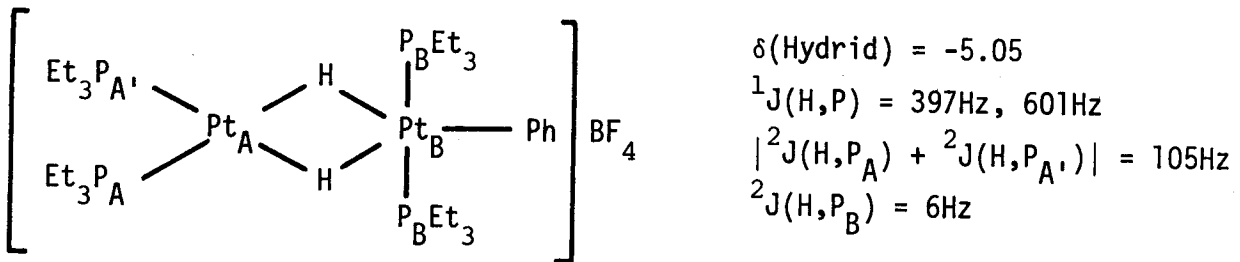
Die Verbindung  $(19^{\text{E}})$  wird interessanterweise auch als Zersetzungsprodukt beim Bestrahlen der Verbindung  $[ \text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4 ]\text{BPh}_4 (16^{\text{E}})$  mit Röntgenstrahlen beobachtet.



Die beiden Verbindungen  $(41^{\text{E}})$  und  $(19^{\text{E}})$  wurden mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie nachgewiesen. Diese Reaktion, bei der vorwiegend  $(41^{\text{E}})$  entsteht, hat auch zu den entsprechenden Schwierigkeiten bei der Röntgenstrukturbestimmung von  $(16^{\text{E}})$  geführt.

Die Charakterisierung der Verbindung  $[ \text{Pt}_2(\mu\text{-H})_2(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_4 ]\text{BF}_4 (19^{\text{E}})$  erfolgte mit Hilfe der klassischen Methoden: Elementaranalyse,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{31}\text{P}$ -NMR. Ausserdem ist beim Schreiben dieser Arbeit eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung  $(19^{\text{E}})$  in Angriff genommen worden.

Das 90 MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $d_6$ -Aceton) von  $(19^{\text{E}})$  zeigt neben den Signalen der am Pt-Atom koordinierten Phenylgruppe und der  $\text{PEt}_3$ -Gruppen komplizierte Multipletts in der Hydridregion, die analog der durchgeführten Analyse bei der Verbindung  $[ \text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{PEt}_3)_4 ]^+ (20^{\text{E}})$  gedeutet werden können.



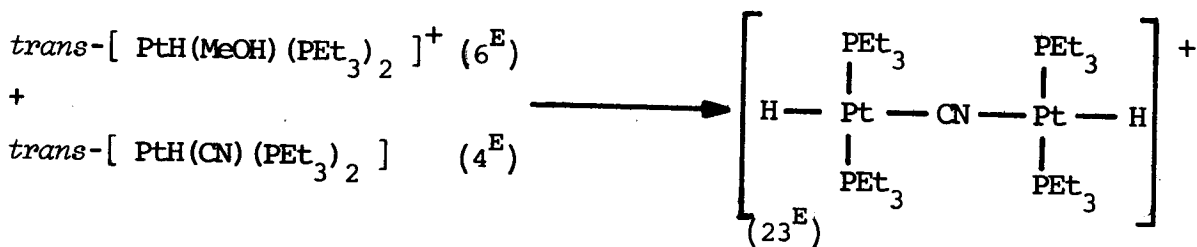
Die Zuordnung der  $^{31}\text{P}$ -NMR Signale zu den entsprechenden P-Atomen erfolgt analog derjenigen von  $[\text{Pt}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2(\text{PEt}_3)_4]^+$  ( $20^{\text{E}}$ ). Man erhält somit die folgenden  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter:  $\delta_{\text{P}_A} = 17.4$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_A, \text{Pt}_A) = 2706\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{P}_A, \text{Pt}_B) = 26\text{Hz}$ ;  $\delta_{\text{P}_B} = 15.6$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_B, \text{Pt}_B) = 2608\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{P}_B, \text{Pt}_A) = 29\text{Hz}$ .

#### 6.4. Mechanismus

Die Kopplungsreaktion von zwei Metallkomplexen ist vor allem in der Uebergangsmetall-Cluster-Chemie ein allgemeiner, vielversprechender Syntheseweg zur Herstellung von gemischten Cluster-Verbindungen (Schema 6). Dabei wird ein Metall-Hydrid mit einer reaktiven Metall-Cluster-Verbindung zur Reaktion gebracht.

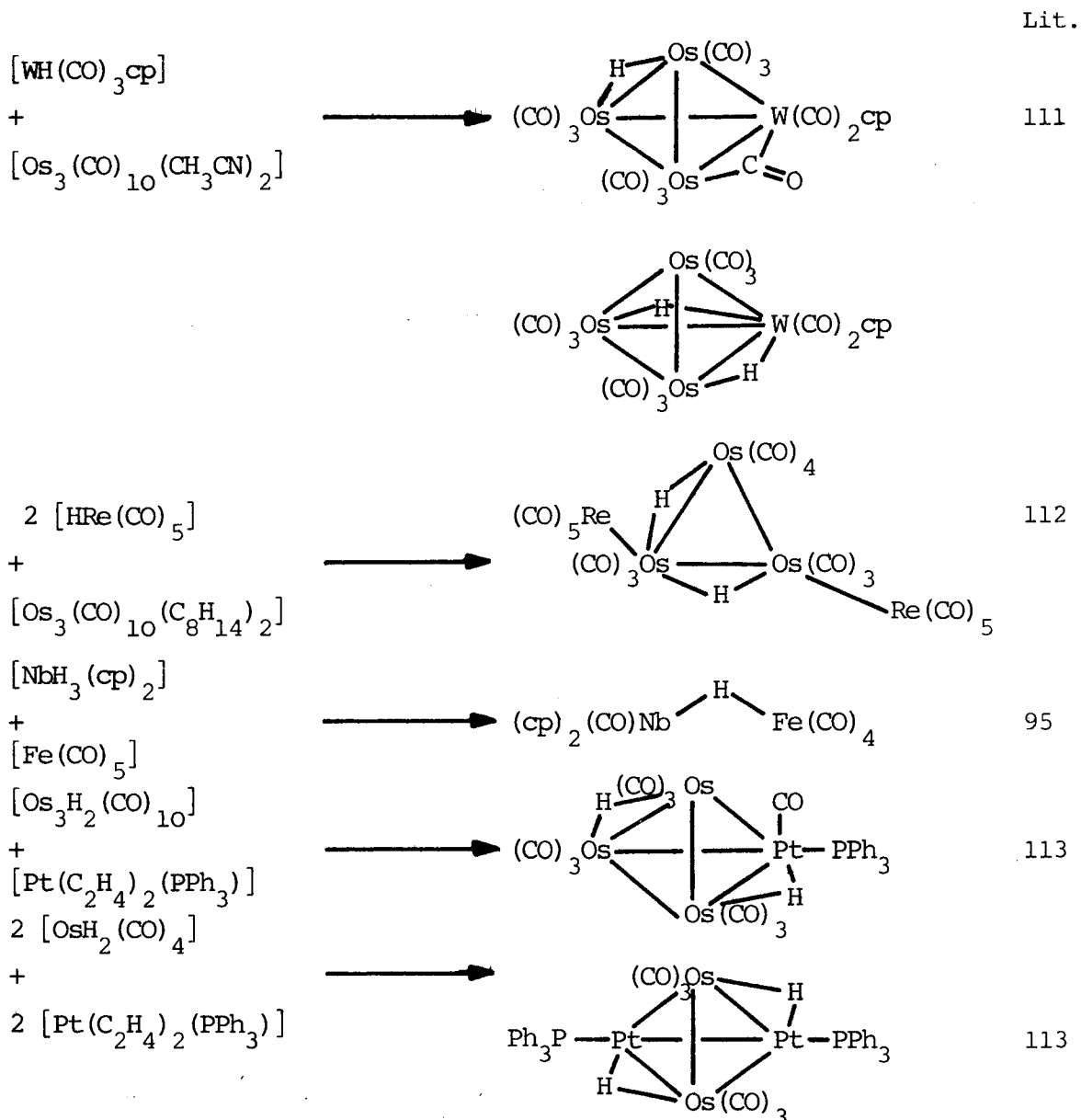
Der Verlust eines 2-Elektronen-Donor-Liganden vom einen Metallzentrum ergibt eine freie Koordinationsstelle, welche mit dem andern Metallhydrid unter Bildung einer stabilen M-H-M 3-Zentren-2-Elektronen Bindung reagieren kann, oder es können nach den entsprechenden Umlagerungen neue M-H und M-M Bindungen entstehen.

Eine ähnliche Reaktion wird bei der Bildung von  $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\mu\text{-CN})(\text{PEt}_3)_4]^+$  beobachtet <sup>83</sup>, mit dem Unterschied, dass nicht das Hydrid  $\text{H}^-$  sondern das Cyanid  $\text{CN}^-$  als Brückenligand auftritt.



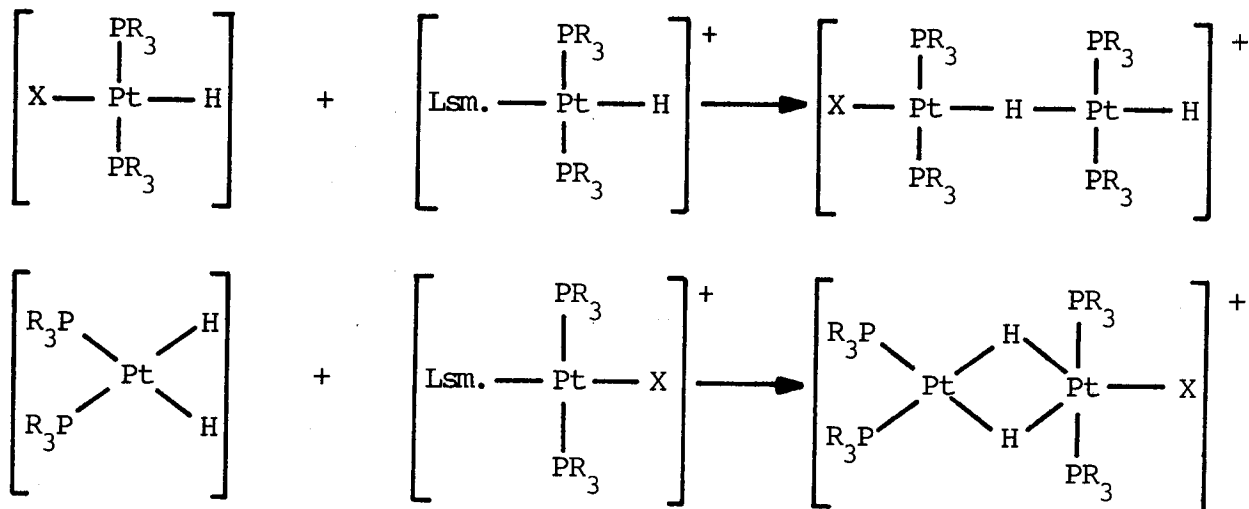


Schema 6 : Beispiele von Kopplungsreaktionen zur Herstellung von hydridverbrückten Uebergangsmetall-Komplexen

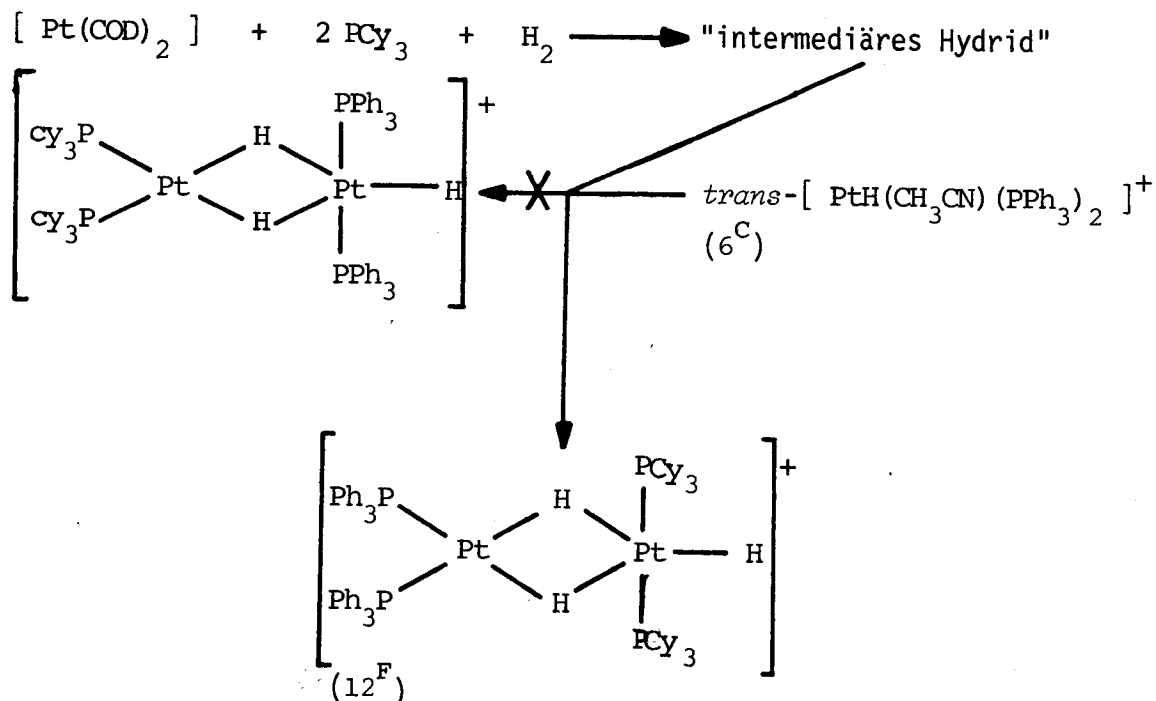


Das Entstehen der Verbindungen  $[Pt_2H(\mu-H)X(PR_3)_4]^+$ ,  $[Pt_2(\mu-H)_2X(PR_3)_4]^+$  kann am besten durch die in Schema 7 dargestellten Kopplungsreaktionen formuliert werden. Bei der Bildung der dihydrid-verbrückten Platin-Komplexe ist der Mechanismus weniger klar, da man doch zuerst beweisen muss, dass die Reaktion über die *cis*-Dihydrid-Verbindung  $cis-[PtH_2(PR_3)_2]$  verläuft<sup>63</sup>, die bis jetzt einfach als "intermediäres Hydrid" bezeichnet worden ist. Es steht allerdings fest, dass die Verbindung *trans*- $[PtH_2(PCy_3)_2]$  (<sup>6F</sup>) mit *trans*- $[PtH(Lsm.)(PCy_3)_2]^+$  keine Kopplungsreaktion eingeht.

Schema 7 : Möglicher Reaktionsablauf zur Bildung von hydridverbrückten zweikernigen Platin-Komplexen



Vermutlich verläuft die Reaktion in mindestens zwei Schritten ab, da man für die untenstehende Reaktion nicht das erwartete Produkt erhält, sondern hauptsächlich diejenige Verbindung, wo die Phosphin-Liganden gerade vertauscht sind.



Die gemachte Zuordnung geht eindeutig aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR Parametern hervor (Tabelle 21). Das Entstehen der Verbindung (12<sup>F</sup>) zeigt, dass im Verlauf der Reaktion eine einfache Umlagerung möglich ist. Genauere Untersuchungen sind im Gange.

T E I L   I I                    D I E   E I N S C H I E B U N G S R E A K T I O N

---

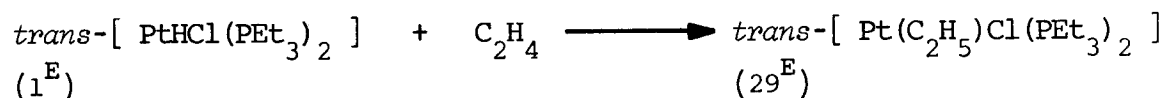
1. DIE EINSCHIEBUNGSREAKTION MIT "NICHTAKTIVIERTEN"\* OLEFINEN

---

1.1. Einleitung

---

Die Bildung einer Metall-Hydrid Bindung und die anschliessende Reaktion mit einer ungesättigten Verbindung, ein Beispiel für eine Einschlebungreaktion, ist wie schon erwähnt in einer Reihe von katalytischen Zyklen beobachtet, bzw. postuliert worden. Es sind dabei vor allem Uebergangsmetall-Komplexe mit den folgenden Metallen eingesetzt worden: Rh, Pd, Pt, Ni, Fe, Co, Nb, Ta, Zr. Im speziellen sind sehr viele Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Einschlebungreaktion an Pt(II)-Hydrid-Komplexen durchgeführt worden, und zwar wegen der grossen Stabilität der Hydride und der entstehenden Alkyl-Verbindungen. Die entscheidende Entdeckung von *trans*-[ PtHCl(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (1<sup>E</sup>) durch *Chatt* und *Shaw*<sup>28</sup> lieferte auch zugleich den ersten Platin-Hydrid-Komplex, mit dem erfolgreich eine Aethylen-Einschiebung, wenn auch unter drastischen Bedingungen von 90°C und 80 atm, durchgeführt werden konnte<sup>17</sup>.



Man hat ursprünglich angenommen<sup>3,114</sup>, dass die Reaktion über einen fünffach koordinierten Hydrido-Olefin-Komplex verläuft<sup>115</sup> (Schema 8).

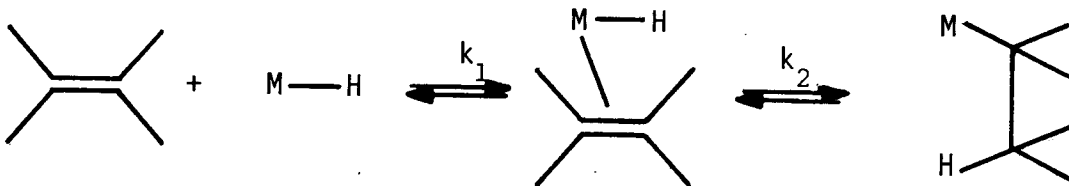
Durch die Labilisierung<sup>116</sup> des *trans*-ständig zum Hydrid stehenden Liganden konnte die Aethylen-Einschiebungswirkung wesentlich beschleunigt werden, so dass sich das Gleichgewicht auch bei Standardbedingungen relativ schnell einstellte. Die Labilisierung erfolgte durch Zugabe von

---

\* "Nichtaktiviert" bedeutet hier unsubstituiert, zB. ungesättigte, unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung

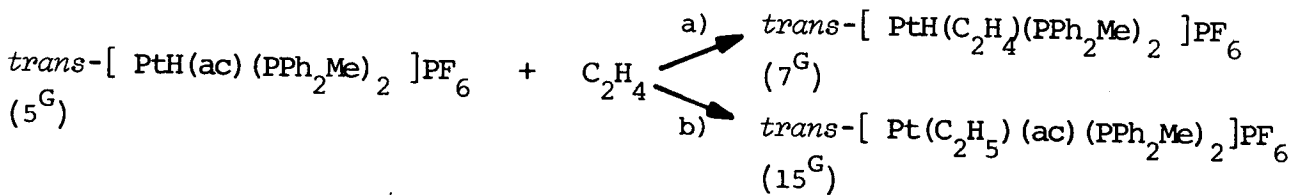
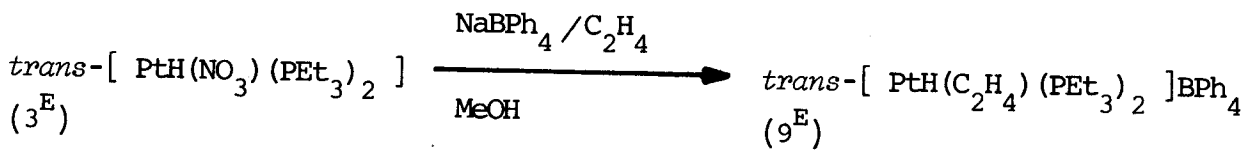
Schema 8 : Der ursprünglich angenommene Mechanismus der Aethylen-Einschiebungsreaktion

1. Koordination des Olefins an das Uebergangsmetallatom
2. "β-M-H-Addition" an das koordinierte ungesättigte Molekül



$\text{SnCl}_2$ <sup>117</sup> oder durch Chlorid-Abstraktion von  $\text{trans-}[\text{PtHCl}(\text{L})_2]$  mit einem Silbersalz ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgPF}_6$ , usw.) in einem koordinierenden Lösungsmittel<sup>116</sup>.

Der oben angegebene Reaktionsverlauf wurde jedoch widerrufen, als man erstmals bei der Aethylen-Einschiebungsreaktion *trans*-ständige Hydrido-Olefin-Komplexe<sup>74,118,119</sup> beobachten konnte.



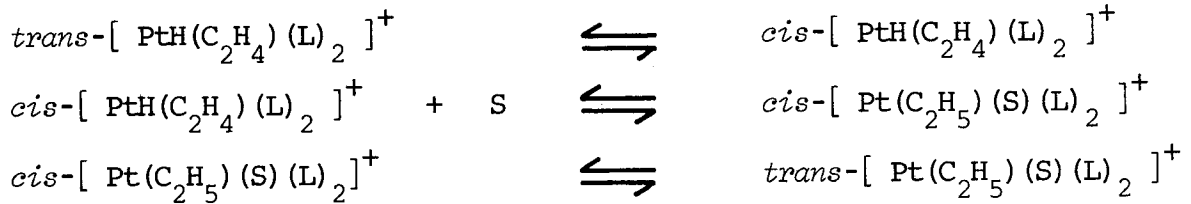
a)  $-50^\circ\text{C}$

b) Raumtemperatur

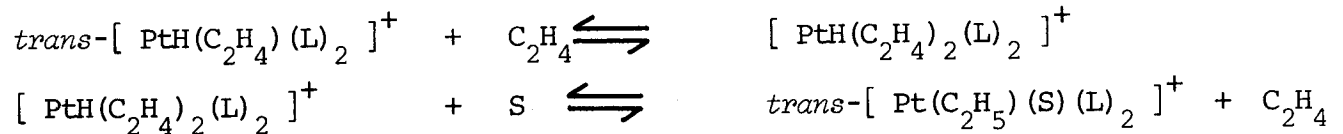
Unter der Annahme, dass  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L})_2]^+$  ein entscheidendes Zwischenprodukt bei der Aethylen-Einschiebungsreaktion darstellt, kann die Reaktion nicht nach dem in Schema 7 dargestellten Mechanismus ablaufen, da Hydrid und Aethylen *trans*-ständig zu einander koordiniert sind und nicht miteinander reagieren können.

Kinetische Untersuchungen<sup>6</sup> der Aethylen-Einschiebungsreaktion von  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$  (5<sup>E</sup>) führten zu zwei neuen möglichen Reaktionsmechanismen, die von Clark formuliert worden sind (Schema 9,10).

Schema 9 : Postulierter Reaktionsmechanismus der Aethylen-Einschiebungsreaktion mit Hilfe einer doppelten Isomerisierung  
(Mechanismus I nach *Clark* )



Schema 10 : Postulierter Reaktionsmechanismus der Aethylen-Einschiebungsreaktion mit Hilfe eines fünffach koordinierten Hydrido-Olefin-Komplexes  
(Mechanismus II nach *Clark* )

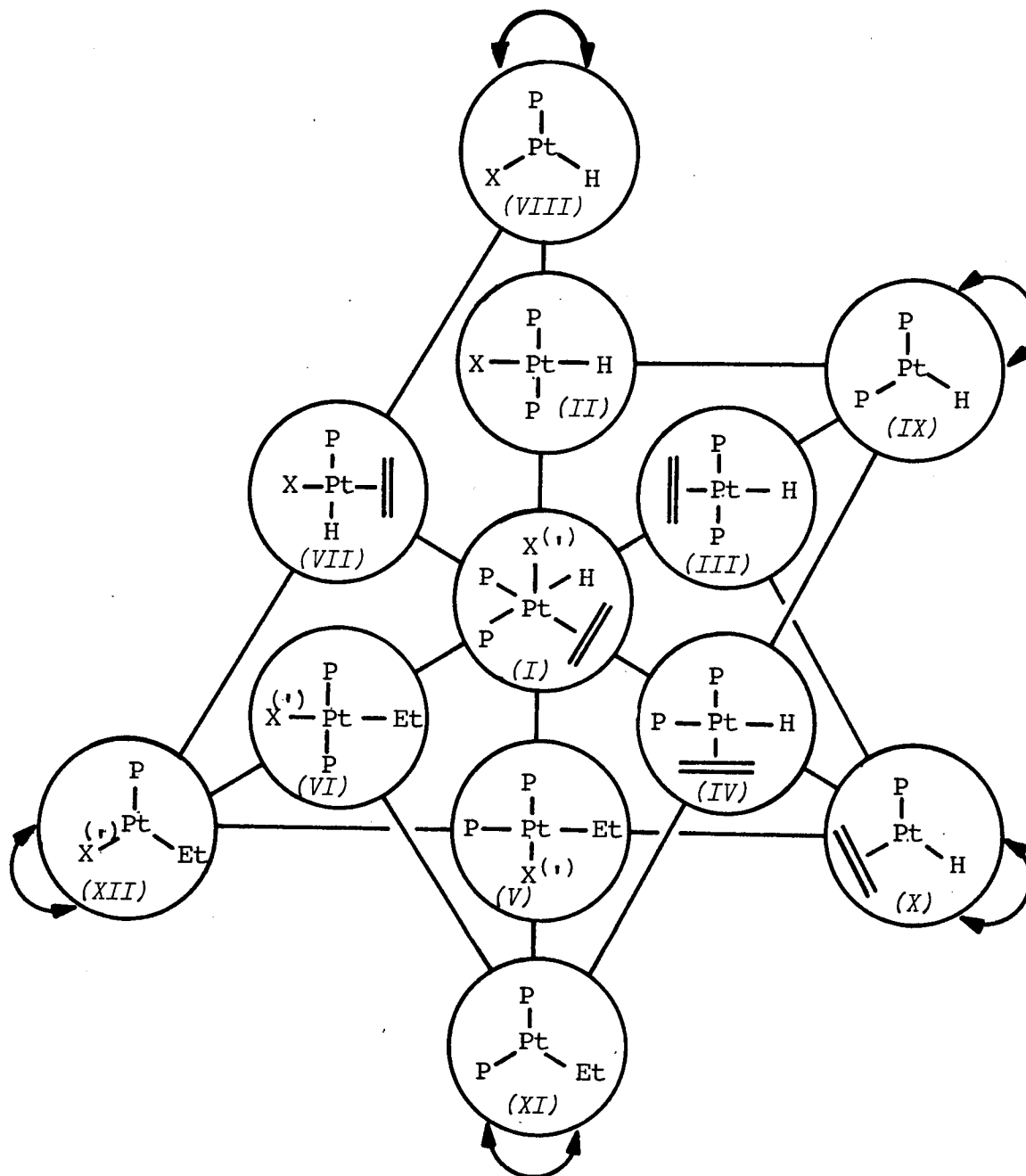


Wie erwähnt, sind die Daten der kinetischen Messungen mit beiden Mechanismen vereinbar, die nicht von einander unterschieden werden können.

Unter der Annahme, dass die Einschiebungsreaktion nicht in einen intermolekularen Prozess verwickelt ist, weder über eine Pt(0)-Zwischenstufe<sup>120,121</sup> noch nach einem radikalischen Mechanismus<sup>122</sup> verläuft, können die möglichen Reaktionswege, wie sie in Schema 10 dargestellt sind, zusammengefasst werden.

*Roulet* hat die Aethylen-Einschiebungsreaktion<sup>123</sup> ausgehend von Hydrido-Cyanoalkyl-Platin-Komplexen untersucht und dabei festgestellt, dass die *trans*-Verbindung  $\textit{trans}-[ \text{PtH}(\text{YCN}) (\text{PPh}_3)_2 ]$  mit Aethylen in die entsprechende *cis*-Alkyl-Verbindung übergeführt werden kann, die *cis*-Verbindung  $\textit{cis}-[ \text{PtH}(\text{YCN}) (\text{dpppe}) ]$  aber auch unter drastischeren Bedingungen nicht mit Aethylen reagiert. Für die erfolgte Einschiebungsreaktion ist der in Schema 11 dargestellte Mechanismus postuliert worden. Das gewählte System kann wegen der starken Bindung der Cyanoalkyl-Gruppe nicht nach den von *Clark* postulierten Mechanismen verlaufen und ist gezwungen, über ein fünffach koordiniertes Zwischenprodukt (Uebergangszustand) zu gehen. Da die Verbindungen  $\textit{cis}-[ \text{PtH}(\text{YCN}) (\text{dpppe}) ]$  mit Aethylen nicht reagiert, erfolge die

Schema 11 : Die Olefin- Einschleibungsreaktion: Mögliche Reaktionswege



- Ursprünglich postulierter Mechanismus : (II) → (I) → (VI)  
 Mechanismus I nach Clark : (II) → (III) → (IV) → (V) → (VI)  
 Mechanismus II nach Clark : (II) → (III) → (I) → (VI)  
 Mechanismus nach Roulet : (II) → (I) → (VII) → (V)

(Die Verbindungen, die direkt ineinander überführt werden können, sind mit einem Strich verbunden.)

Einschiebung wahrscheinlich nicht vom fünffach koordinierten Zwischenprodukt (Uebergangszustand) aus, sondern von einem quadratisch planaren *cis*-Hydrido-Olefin-Komplex nach Dissoziation eines Phosphin-Liganden.

Das entscheidende Experiment, die Aethylen-Einschiebungsreaktion von der Verbindung  $cis-[PtH(ac)(dppe)]^+$  auszuführen, ist leider noch von niemandem untersucht worden. Die Verbindung  $cis-[PtHCl(dppe)]$  ist bekannt<sup>55,124</sup>, und es sollte keine Schwierigkeiten bereiten, die bis jetzt noch nicht bekannte Verbindung  $cis-[PtH(ac)(dppe)]^+$  herzustellen.

*R. Hoffmann* hat versucht, mit Hilfe der "extended Hückel Methode" den Mechanismus der Olefin-Einschiebungsreaktion von der theoretischen Seite her anzugehen und dabei herausgefunden, dass trotz des allzu vereinfachten Modells, das für die Berechnungen eingesetzt wurde, gewisse Schlüsse gezogen werden können. Im besonderen erfordert die Einschiebung von einem fünffach koordinierten Zwischenprodukt aus einige Umlagerungen und Verzerrungen von den energetisch günstigen Geometrien, was zu einer sehr grossen Energiebarriere führt. Die Energiebarriere ist wesentlich kleiner, falls die Reaktion dissoziativ mit der verbundenen Isomerisierung (Mechanismus I nach *Clark*) abläuft. Es ist keine direkte Einschiebung von einem vierfach koordinierten *trans*-ständigen Hydrido-Olefin-Komplex aus zu erwarten. Der von *Roulet* postulierte Mechanismus ist in den Berechnungen nicht mitberücksichtigt worden.

Wir haben andererseits versucht, unser System mit Hilfe des *trans*-verbrückenden Liganden  $PP^8$  so zu wählen, dass die Olefin-Einschiebungsreaktion nicht über eine *cis*-Zwischenstufe verlaufen kann, und zudem wählten wir einen zweizähligen Liganden, der aus Entropiegründen die Phosphin-Dissoziation unwahrscheinlich macht.

Leider konnten wir im Verlauf der Untersuchungen auch *cis*-Komplexe mit  $PP$  beobachten (vgl. 4. Kapitel). Es wurde allerdings nicht versucht, mit Hilfe eines neu gewählten Systems, das keine *cis*-Komplexe bilden kann, die Olefin-Einschiebungsreaktion von neuem zu bearbeiten.

1.2. Die Aethylen-Einschiebung in Platin-Hydrid-Verbindungen mit dem  
zweizähligen Liganden PP

1.2.1. Reaktivität

Wie wir in <sup>125</sup> beschrieben haben, erfolgt die Aethylen-Einschiebung auch bei Platin-Hydrid-Komplexen, die den zweizähligen Liganden PP enthalten, wie z.B. *trans*-[ PtH(ac)(PP) ] BF<sub>4</sub> (4<sup>A</sup>), *trans*-[ PtH(H<sub>2</sub>O)(PP) ] BF<sub>4</sub> (6<sup>A</sup>), *trans*-[ PtH(CO)(PP) ] BF<sub>4</sub> (8<sup>A</sup>) und *trans*-[ PtH(NO<sub>3</sub>)(PP) ] (3<sup>A</sup>). Keine Reaktionen sind beobachtet worden für *trans*-[ PtH(CH<sub>3</sub>CN)(PP) ] BF<sub>4</sub> (5<sup>A</sup>) (in Aceton, Chloroform und Acetonitril), und auch für *trans*-[ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>) nach Zugabe von katalytischen Mengen von AgBF<sub>4</sub>. Solche Silber-katalysierte Reaktionen sind bei Komplexen mit einzähligen Liganden beobachtet worden <sup>118</sup>.

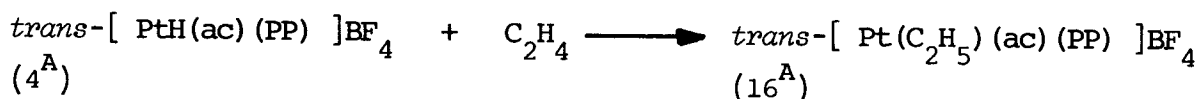
Wie Tieftemperatur-NMR-Studien zeigen, sind die Reaktionen extrem wasserempfindlich, da H<sub>2</sub>O besser am zweiwertigen Platin koordiniert als Aceton und sich somit folgendes Gleichgewicht einstellen kann:



wobei X = H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Lsm. = Aceton, MeOH

Die Einschiebungsreaktion mit PP-Hydrid-Komplexen verläuft wesentlich langsamer als bei den entsprechenden einzähligen Systemen, da viel grössere Aktivierungsenergien überwunden werden müssen <sup>129</sup>. Während die Aethylen-Einschiebung ausgehend von *trans*-[ PtH(ac)(L)<sub>2</sub> ]<sup>+</sup> bei einzähligen Phosphin-Liganden innerhalb von wenigen Minuten unter Normalbedingungen abläuft, dauert sie für das entsprechende PP-System ca. 12 Stunden. Diese Verlangsamung der untersuchten Reaktion lässt das Beobachten von Zwischenprodukten während der Einschiebung erhoffen, und die Reaktion kann auch bei Raumtemperatur mit Hilfe von NMR Untersuchungen angenehm verfolgt werden.

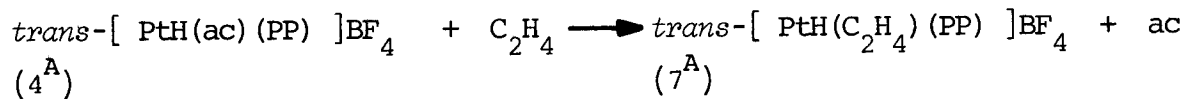
Bei der Reaktion



können jedoch bei Raumtemperatur keine Zwischenprodukte



beobachtet werden. Eine  $^{31}\text{P}$ -NMR Studie zeigt einzig das langsame Verschwinden des Signals von  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $4^{\text{A}}$ ) mit dem gleichzeitigen Entstehen eines neuen Signals von  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{ac})(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $16^{\text{A}}$ ). Der als Zwischenprodukt postulierte Hydrido-Olefin-Komplex kann nur in grösseren Mengen bei Temperaturen beobachtet werden, wo noch keine merkliche Einschiebung stattfindet. Es ist dabei zu beachten, dass auch bei  $20^\circ\text{C}$  noch kein schneller dynamischer Austauschprozess zwischen  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PP})]^+$  ( $4^{\text{A}}$ ) und  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PP})]^+$  ( $7^{\text{A}}$ ) vorliegt. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



ist stark temperaturabhängig, und das Gleichgewicht kann beim Erniedrigen der Temperatur nach rechts verschoben werden, wie aus der Verteilung der einzelnen Komplexe bei verschiedenen Temperaturen (Tabelle 22) hervorgeht.

Tabelle 22 : Verteilung von  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $7^{\text{A}}$ ) und  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $4^{\text{A}}$ ) bei verschiedenen Temperaturen einer bei  $-80^\circ\text{C}$  mit Äthylen gesättigten  $\text{d}_6$ -Aceton-Lösung von ( $4^{\text{A}}$ ) (Berechnung aus Integration der Hauptsignale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum).

Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]	$\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PP})]\text{BF}_4$ [%]	$\text{trans-}[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PP})]\text{BF}_4$ [%]
-60	93	7
-40	78	22
-20	50	50
0	25	75
20	8	92
30	0	100

Die erhaltenen Resultate erlauben zwei mögliche Schlussfolgerungen:

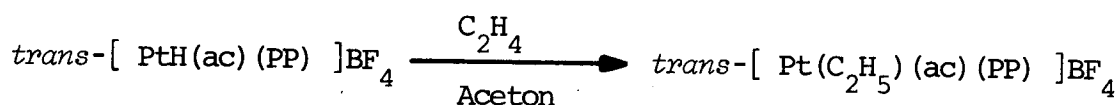
- Die Äthylen-Einschiebung erfolgt nicht über den  $\text{trans}$ -Hydrido-Olefin-Komplex ( $7^{\text{A}}$ ), sondern die Bildung dieses Komplexes ist bloss eine die Reaktionsprodukte nicht beeinflussende Nebenreaktion.

- Die Aethylen-Einschiebung in PP-Hydrid-Komplexe ist nicht nur durch grössere Aktivierungsenergien gegenüber Komplexen mit einzähnigen Liganden verlangsamt, sondern auch wegen der ungünstigen Lage des Gleichgewichts

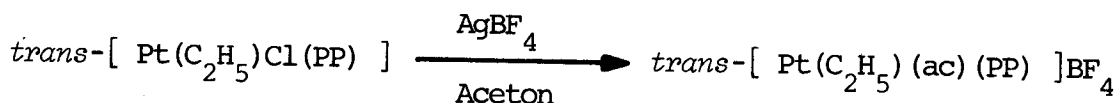
$$\text{trans-}[\text{PtH(ac)(PP)}] \text{BF}_4 \rightleftharpoons \text{trans-}[\text{PtH(C}_2\text{H}_4\text{)(PP)}] \text{BF}_4$$

bei Raumtemperatur.

Dass bei der Einschiebungsreaktion



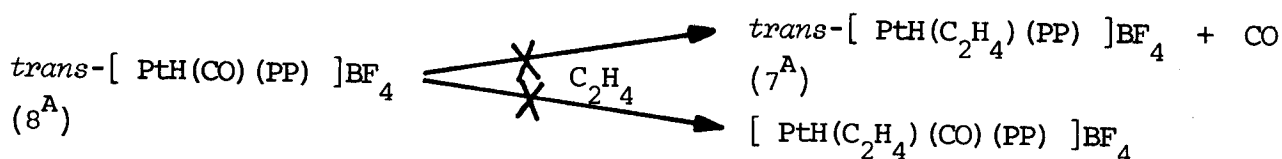
die Verbindung  $\text{trans-}[\text{Pt(C}_2\text{H}_5\text{)(ac)(PP)}] \text{BF}_4$  ( $16^{\text{A}}$ ), und nicht wie früher angenommen <sup>118</sup>, der entsprechende Aethylen-Komplex  $\text{trans-}[\text{Pt(C}_2\text{H}_5\text{)(C}_2\text{H}_4\text{)(PP)}]^+$  entsteht, kann für dieses System durch eine unabhängige Synthese



gezeigt werden. Die Verbindung  $\text{trans-}[\text{Pt(C}_2\text{H}_5\text{)(C}_2\text{H}_4\text{)(PP)}] \text{BF}_4$  konnte überhaupt nie beobachtet werden, im Gegensatz zu  $\text{trans-}[\text{Pt(C}_2\text{H}_5\text{)(C}_2\text{H}_4\text{)(PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph)}_2]^+$  ( $11^{\text{B}}$ ), die bei sehr tiefen Temperaturen ( $< -40^\circ\text{C}$ ) in einer mit Aethylen gesättigten Aceton-Lösung von  $\text{trans-}[\text{Pt(C}_2\text{H}_5\text{)(ac)(PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph)}_2] \text{BF}_4$  ( $10^{\text{B}}$ ) entsteht.

Erwähnenswert ist, dass bei der Aethylen-Einschiebungsreaktion von  $\text{trans-}[\text{PtH(ac)(PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph)}_2] \text{BF}_4$  ( $4^{\text{B}}$ ) ebenfalls Spuren von  $\text{trans-}[\text{PtH(PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph)}_3] \text{BF}_4$  ( $9^{\text{B}}$ ) entstehen, was darauf hindeuten könnte, dass bei der Aethylen-Einschiebungsreaktion von einzähnigen Systemen eventuell auch eine Phosphin-Dissoziation mitberücksichtigt werden sollte.

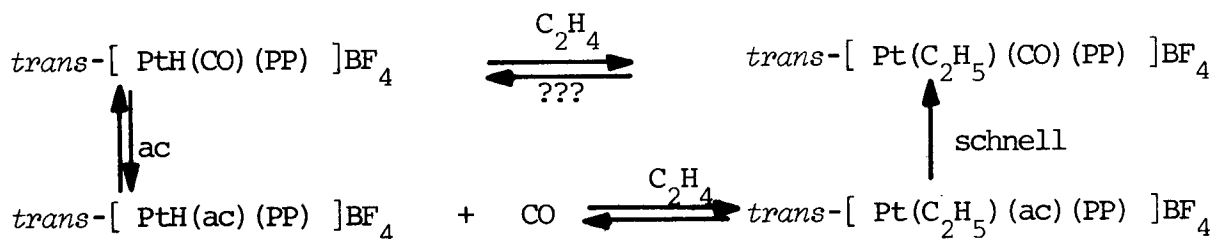
Es gelang nicht, unter analogen Bedingungen wie für  $\text{trans-}[\text{PtH(ac)(PP)}] \text{BF}_4$  ( $4^{\text{A}}$ ), bei der Aethylen-Einschiebung von  $\text{trans-}[\text{PtH(NO}_3\text{)(PP)}]$  ( $3^{\text{A}}$ ) und  $\text{trans-}[\text{PtH(CO)(PP)}] \text{BF}_4$  ( $8^{\text{A}}$ ) die entsprechenden Hydrido-Olefin-Komplexe zu beobachten.



Man nimmt allgemein an <sup>7,120,130,131</sup>, dass die Liganden CO,  $\text{SnCl}_3^-$  transständig zum Hydrid die Koordinationssphäre am Platin nicht verlassen und somit die Einschiebung über ein fünffach koordiniertes Zwischenprodukt

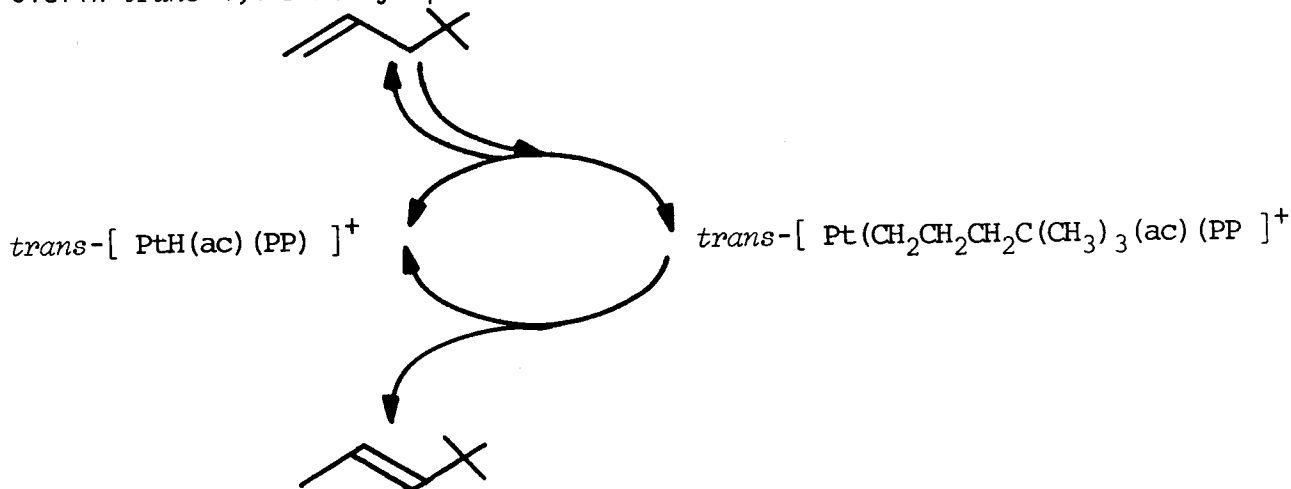
verlaufen muss. Auf der andern Seite hat *Clark* festgestellt<sup>131</sup>, dass  $trans-[PtH(ac)(PEt_3)_2]^+$  ( $5^E$ ), bzw.  $trans-[PtH(CO)(PEt_3)_2]^+$  ( $8^E$ ) nur in einem offenen Gefäss die Hydrierung von  $H_3COOC-C\equiv C-COOCH_3$  zu  $H_3COOC-CH_2-CH_2-COOCH_3$  katalysiert, so dass auch in dem Fall die Reaktion nicht über ein fünffach koordiniertes Zwischenprodukt verlaufen muss.

Bei der Aethylen-Einschiebung von  $trans-[PtH(CO)(PP)]BF_4$  ( $8^A$ ) in Aceton gelang es auch, Spuren von  $trans-[PtH(ac)(PP)]BF_4$  ( $4^A$ ) bei der Einschiebung zu beobachten.



Die Verbindung  $trans-[Pt(C_2H_5)(ac)(PP)]BF_4$  ( $16^A$ ) kann dabei nicht beobachtet werden, und wenn man die Reaktion in Chloroform, also in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel durchführt, kann überhaupt kein Zwischenprodukt mehr beobachtet werden, was aber nicht bedeutet, dass die Einschiebungsreaktion von einem fünffach koordinierten Zwischenprodukt aus ablaufen muss.

Da allgemein nur Olefine vom Typ  $H_2C=CHR$  unter den gewählten Bedingungen mit Platin-Hydrid-Komplexen reagierten, kann die Verbindung  $trans-[PtH(ac)(PP)]^+$  ( $4^A$ ) als Katalysator zur Isomerisierung von 4,4-Dimethyl-pent-1-en eingesetzt werden. Es bildet sich dabei ausschliesslich nur die *trans*-Verbindung *trans*-4,4-Dimethyl-pent-2-en, welche gaschromatografisch nachgewiesen werden kann. Die erfolgreiche Katalyse zeigt zudem, dass die Olefin-Einschiebungsreaktion ein reversibler Prozess ist, der bei der  $\beta$ -H-Abstraktion auch das Olefin *trans*-4,4-Dimethyl-pent-2-en freisetzt.



### 1.2.2. Die Charakterisierung der Platin-PP-Aethyl-Verbindungen

Da es nicht gelungen ist, die Verbindung  $trans\text{-[Pt(C}_2\text{H}_5)_2(\text{ac})(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $16^{\text{A}}$ ) analysenrein darzustellen, wurde die Verbindung durch Zugabe von  $\text{Cl}^-$ , bzw. Durchblasen von CO in die stabilen Aethyl-Verbindungen  $trans\text{-[Pt(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl(PP)]}$  ( $22^{\text{A}}$ ) und  $trans\text{-[Pt(C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $17^{\text{A}}$ ) überführt, die vollständig charakterisiert werden konnten.

Der Beweis der Aethyl-Gruppe im Komplex ( $22^{\text{A}}$ ) erfolgte mit Hilfe eines 360 MHz  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums in  $\text{CDCl}_3$  und den entsprechenden homonuklearen Entkopplungs-experimenten. Das beobachtete Spektrum der Aethylgruppe ist in Abbildung 31 dargestellt. Die Methylprotonen der Aethylgruppe erscheinen bei  $\delta_{(\text{CH}_2\text{CH}_3)} = 0.28$ , ( $^3\text{J(H,H)} = 7.3\text{Hz}$ ,  $^3\text{J(H,Pt)} = 68.5\text{Hz}$ ), die Methylenprotonen der Aethylgruppe bei  $\delta_{(\text{CH}_2\text{CH}_3)} = 0.65$  ( $^3\text{J(H,P)} = 8.1\text{Hz}$ ,  $^2\text{J(H,Pt)} = 80.7\text{Hz}$ ). Wie die Entkopplungs-experimente zeigen, ist das beobachtete Signal für die Methylenprotonen höherer Ordnung da die beiden Kopplungen  $^3\text{J(H,H)}$  und  $^3\text{J(H,P)}$  etwa gleich gross sind, was zum beobachteten 6-Linien-System führt.

Klar ersichtlich sind die Benzylprotonen im 90MHz  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung  $trans\text{-[Pt(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl(PP)]}$  ( $22^{\text{A}}$ ) (Abbildung 32), die wie erwartet <sup>35</sup> in 4 Triplette aufgespalten sind und dem Spinsystem AMXX'M'A' entsprechen. Es konnten dabei die folgenden  $^1\text{H-NMR}$  Parameter für die Benzylprotonen der Verbindung ( $22^{\text{A}}$ ) bestimmt werden:

$$\begin{array}{l} \delta(\text{H}_A) = 5.38 \\ \delta(\text{H}_M) = 3.78 \end{array} \quad \begin{array}{l} {}^2\text{J}(\text{H}_A, \text{H}_M) = 13.7\text{Hz} \\ |{}^2\text{J}(\text{H}_A, \text{P}) + {}^4\text{J}(\text{H}_A, \text{P})| = 10.4\text{Hz} \\ |{}^2\text{J}(\text{H}_M, \text{P}) + {}^4\text{J}(\text{H}_M, \text{P})| = 8.4\text{Hz} \end{array}$$

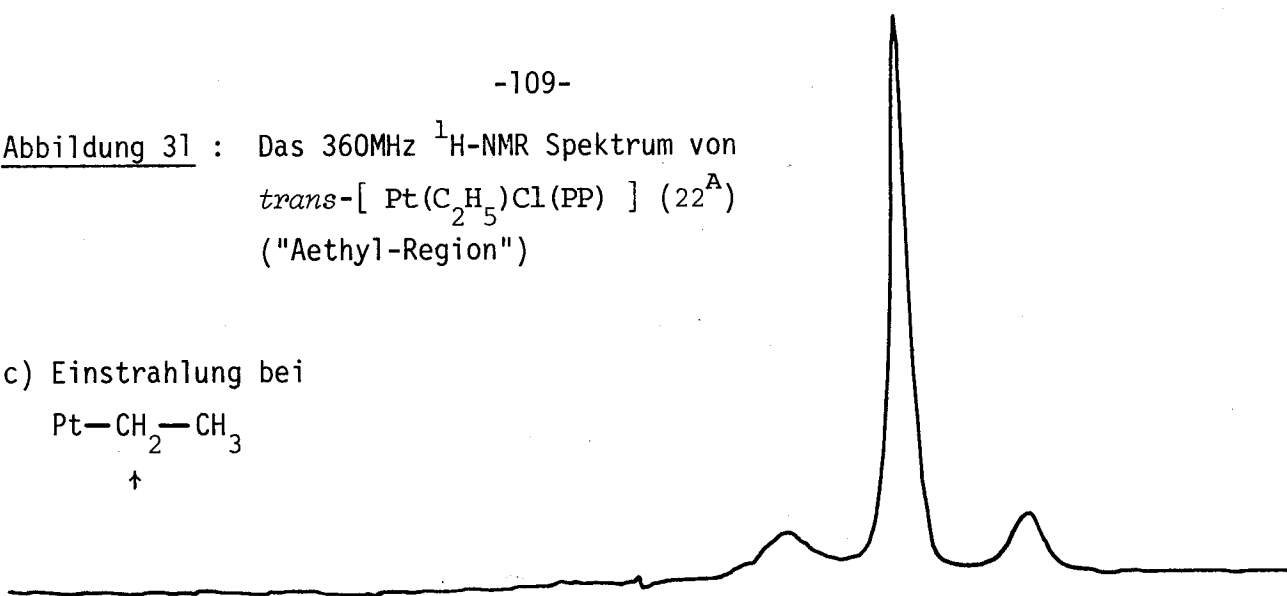
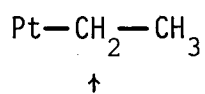
$$\text{J}(\text{H}_A, \text{Pt}) = 57.3\text{Hz}$$

$$\text{J}(\text{H}_M, \text{Pt}) \approx 10\text{Hz}$$

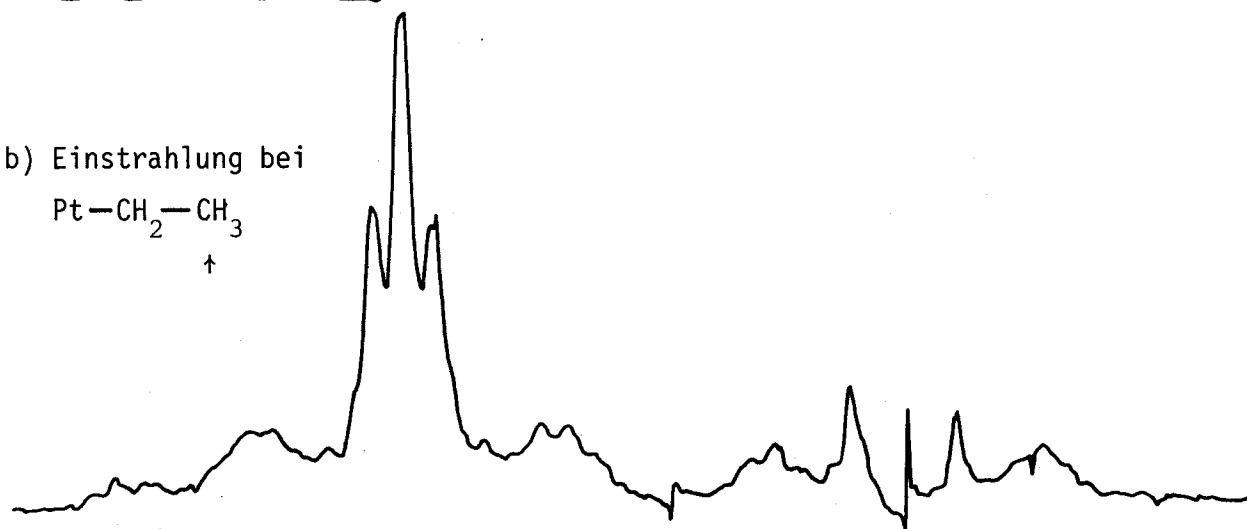
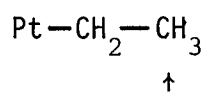
Die  $^1\text{H-NMR}$  Resonanzen der Benzylprotonen der Verbindung  $trans\text{-[Pt(C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})(\text{PP})]^+$  ( $17^{\text{A}}$ ) erscheinen in  $d_6$ -Aceton als komplexes Multipllett, ungefähr ein ABXX'B'A' Spinsystem definierend, wobei die beiden chemischen Verschiebungen praktisch zusammenfallen. Misst man die gleiche Verbindung jedoch in  $\text{CDCl}_3$ , so können die erwarteten 4 Triplette des ABXX'B'A'-Systems beobachtet werden. Sie unterscheiden sich vom bekannten AMXX'M'A'-System nur in der Intensität der einzelnen Triplette. Die Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Benzylprotonen ist bereits bei den Verbindungen  $trans\text{-[Ir(CO)(CH}_3\text{CN)(PP)]BF}_4$  und  $trans\text{-[IrCl(CO)(PP)]}$  beobachtet worden <sup>35</sup>.

Abbildung 31 : Das 360MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PP})]$  ( $22^\text{A}$ ) ("Aethyl-Region")

c) Einstrahlung bei



b) Einstrahlung bei



a) unentkoppelt

$\text{CH}_2$

$\text{CH}_3$

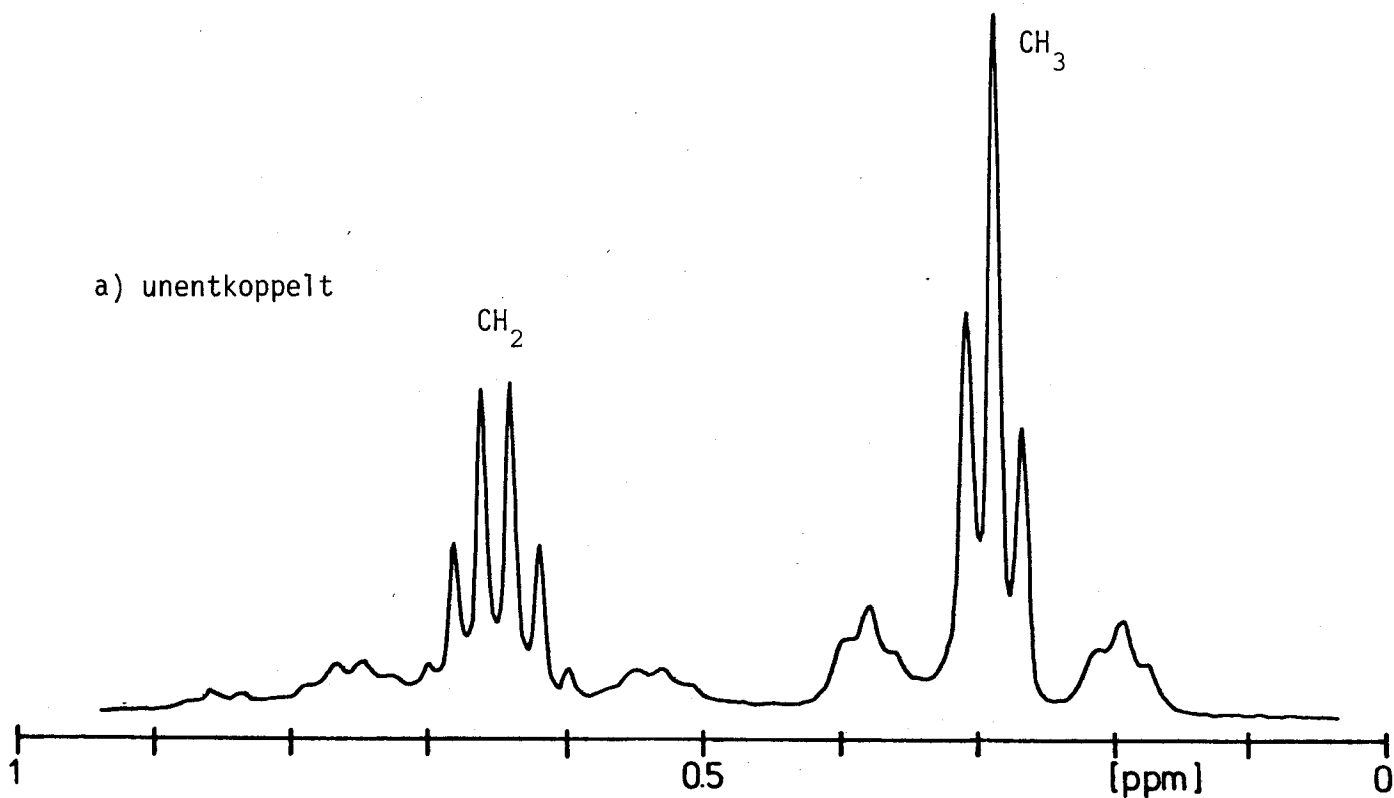
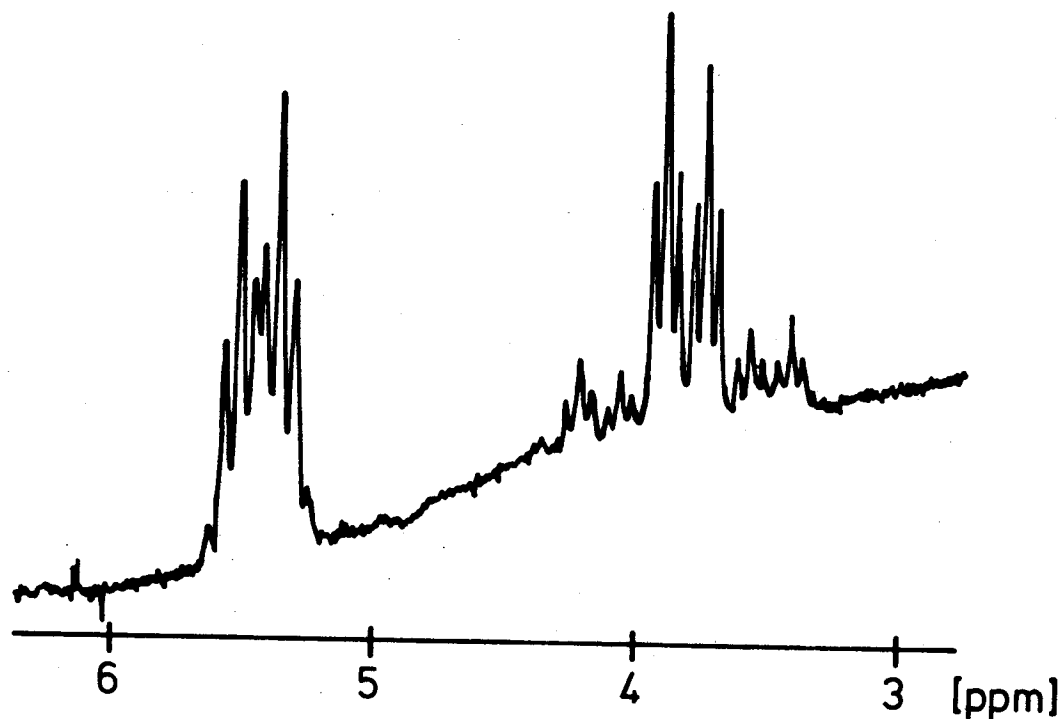


Abbildung 32 : Das 90MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von *trans*-[ Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl(PP) ] (22<sup>A</sup>)  
("Benzyl-Region")



Die wichtigsten NMR Parameter der erhaltenen Aethyl-Verbindungen sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt. Die NMR-Parameter der PP-Komplexe stimmen mit denjenigen der analogen Komplexe mit  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  sehr gut überein.

Tabelle 23 :  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter von Platin-Aethyl-Verbindungen

Index	Substanz	Lsm.	Temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\delta(\text{P})$	$^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$ [Hz]
(16 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{ac})(\text{PP})]^+$	$\text{d}_6$ -Aceton	RT	27.1	3252
			-60	28.5	3234
		$\text{CDCl}_3$	RT	27.0	3201
(10 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{ac})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$	$\text{d}_6$ -Aceton	RT	23.7	3298
			-40	24.2	3283
			-60	24.9	3281
(17 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PP})]^+$	$\text{d}_6$ -Aceton	RT	17.2	2749
		$\text{CDCl}_3$	RT	17.0	2744
(13 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$	$\text{d}_6$ -Aceton	RT	21.6	2843
		$\text{CDCl}_3$	RT	21.7	2844
(22 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PP})]$	$\text{CDCl}_3$	RT	23.1	3324
(14 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	$\text{CDCl}_3$	RT	24.7	3333
(19 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)(\text{PP})]$	$\text{d}_6$ -Aceton	RT	7.4	3383
		$\text{CDCl}_3$	RT	28.4	3392
(15 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	$\text{CDCl}_3$	RT	27.3	3428
(20 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})(\text{PP})]^+$	$\text{d}_6$ -Aceton	-60	30.4	3243
(12 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$	-40	27.3	3306
		$\text{d}_6$ -Aceton	-60	27.0	3297
(18 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PP})]^+$	$\text{CDCl}_3$	RT	21.3	3140
(11 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$	-40	21.0	2922
		$\text{d}_6$ -Aceton	-60	21.2	2930

Tabelle 24 :  $^1\text{H-NMR}$  Parameter von Platin-Aethyl-Verbindungen

Index	Substanz	Lsm.	$\delta_{\text{low field}}$	$\delta_{\text{Benzyl}}$	$ ^2\text{J(H,P)} + ^4\text{J(H,P)} $	$^3\text{J(H,Pt)}$	gem. Kopplung $^2\text{J(H,H)}$
(16 <sup>A</sup> )	$^{-80^\circ\text{C(a)}}$ $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_5(\text{ac})(\text{PP})]^+ / 90\text{MHz}$	$\text{CDCl}_2$ $\text{d}_6\text{-Aceton}$	9.92, 9.83	3.88 (b)	(d)	(d)	(d)
(22 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{Cl}(\text{PP})] / 360, 90\text{MHz}$	$\text{CDCl}_3$	10.0	4.16	7.9	43	(d)
(17 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_5(\text{CO})(\text{PP})]^+ / 90\text{MHz}$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	10.1	4.02	7.9	41.7	(d)
(13 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_5(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+ / 90\text{MHz}$	$\text{CDCl}_3$	10.68	5.38/3.78	10.4/8.4	57.3/10	13.7
(18 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_5(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PP})]^+ / 90\text{MHz}$	$\text{d}_6\text{-Aceton}$ $\text{d}_6\text{-Aceton}$ $\text{CDCl}_3$	9.4 9.48 9.75	4.5/4.2 4.68 4.3÷4.2 (b)	8/8.5 8.8 (d)	(d) 90.1?/60.1 32.6	13.7 13.2 -
Index	$\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	$^3\text{J(H,P)}$	$^2\text{J(H,Pt)}$	$^3\text{J(H,H)}$	$\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	$^3\text{J(H,Pt)}$	
(16 <sup>A</sup> )	(d) 1.42	(d) (d)	(d) (d)	7 6.7	0.48 0.36	40 40	(a) koord. Aceton: $\delta = 2.12$ ; $\text{J(H,Pt)}$ nicht beobachtbar
(22 <sup>A</sup> )	0.65	8.1	80.7	7.3	0.51	40	(b) breite unaufgelöste Linien
(17 <sup>A</sup> )	(d) 1.75	(d) (d)	(d) (d)	6.5 7.6	0.28 0.50 0.57	68.5 40.3 42	(c) $^4\text{J(H,P)} = 1.6\text{Hz}$
(13 <sup>B</sup> )	1.3	11	68	7.3	0.41 (c)	38.9	(d) nicht beobachtet, bzw. nicht eindeutig definierbar
(18 <sup>A</sup> )	(d)	(d)	(d)	7	0.32	60	



2. DIE EINSCHIEBUNGSREAKTION MIT OLEFINEN , DIE ELEKTRONENANZIEHENDE  
SUBSTITUENTEN ENTHALTEN

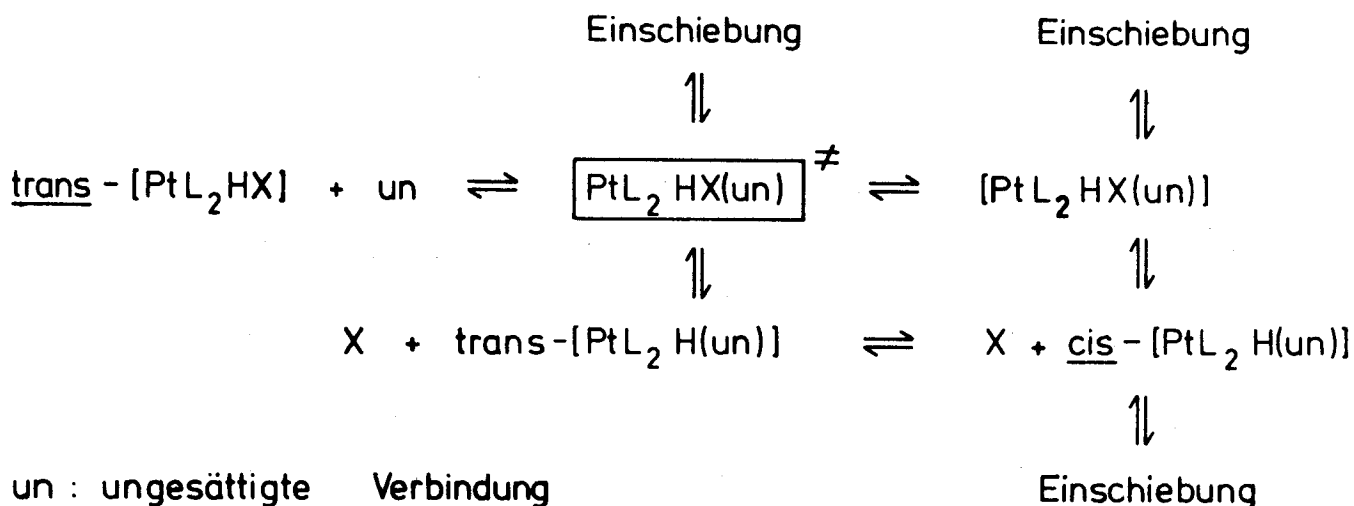
2.1. Einführung

Es gibt verschiedene Gründe, dass die Einschleibungsreaktion mit Olefinen, bzw. Acetylenen mit elektronenanziehenden Substituenten an Platin-Hydrid-Verbindungen am eingehendsten untersucht worden ist. Die wichtigsten davon sind:

- Olefine und Acetylene mit elektronenanziehenden Substituenten sind reaktiver und beschleunigen die Einschleibung,
- sie stabilisieren vermeintliche Zwischenprodukte,
- sie sind flüssig oder fest, so dass die zugegebene Menge an Olefin, bzw. an Acetylen genauer dosiert werden kann, was wiederum genauere synthetische und kinetische Experimente erlaubt.

Die anfänglich klaren Vorstellungen der Einschleibungsreaktion, dass sie über ein fünffach koordiniertes Hydrido-Olefin-Zwischenprodukt verlaufe, haben sich als zu vereinfacht erwiesen, und es zeigte sich, dass je eingehender die Einschleibungsreaktionen untersucht worden sind, desto komplizierter und vielfältiger der Mechanismus der Einschleibungsreaktion geworden ist. Heute wird im wesentlichen folgender Mechanismus angenommen <sup>130</sup>:

Schema 12 : Der von *Clark* postulierte Mechanismus der Olefin-Einschiebungsreaktion

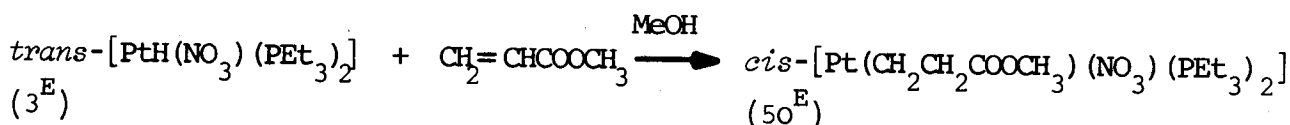


Dieses Schema ist unvollständig, und die folgenden wichtigen Punkte bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus sind dabei nicht berücksichtigt worden:

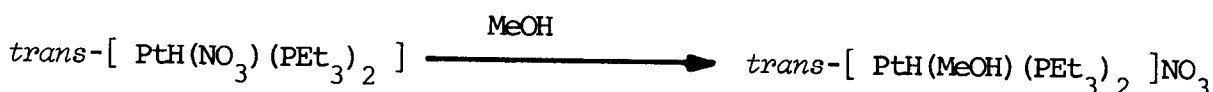
- die räumliche interne Anordnung der Alkyl-, bzw. Alkenyl-Gruppe,
- die Abhängigkeit vom Lösungsmittel,
- die mögliche Bildung von Pt(0)-Komplexen,
- die Möglichkeit, dass radikalische Reaktionen ablaufen.

Im folgenden werden die einzelnen Punkte genauer erläutert.

Clark hat kinetische Untersuchungen <sup>132</sup> für die Reaktion

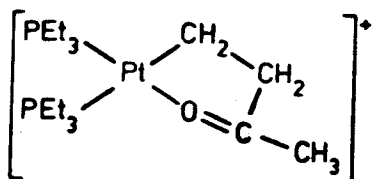


durchgeführt, mit der Absicht, erstens genauere kinetische Daten zu erhalten, und zweitens Lösungsmiteleinflüsse, wie sie bei der kinetischen Untersuchung der Aethylen-Einschiebungsreaktion <sup>6</sup> ausgehend von *trans*-[PtH(ac)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (5<sup>E</sup>) beobachtet worden sind, als "kinetische Störeffekte" auszuschalten. Dies ist jedoch nicht gelungen, da man aus Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten, unterstützt durch Leitfähigkeitsmessungen, zeigen kann, dass das Gleichgewicht für die gewählten Bedingungen



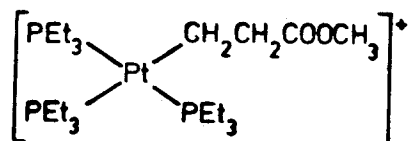
auf der rechten Seite liegt. Die Dissoziation des NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Jons ist auch für *trans*-[PtH(NO<sub>3</sub>)(PBz<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] <sup>19</sup> in CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> und für eine Reihe von Aryl-Komplexen [PtR(NO<sub>3</sub>)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] <sup>82</sup> in MeOH beobachtet worden.

Die Charakterisierung von *cis*-[Pt(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (50<sup>E</sup>) beruht einzig auf <sup>1</sup>H-NMR, IR und mikroanalytischen Daten und ist nicht unbedingt stichhaltig <sup>133</sup>. Die beiden wichtigsten Merkmale sind das Entstehen einer *cis*-Verbindung einerseits, und andererseits ist die Carbonylgruppe (ν<sub>CO</sub> = 1693cm<sup>-1</sup>), wie aus dem IR Spektrum hervorgeht, nicht am Platin koordiniert, im Gegensatz zu ähnlichen Systemen:



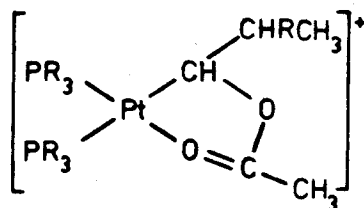
ν<sub>CO</sub> [cm<sup>-1</sup>]      1615

Lit.                    134



1704

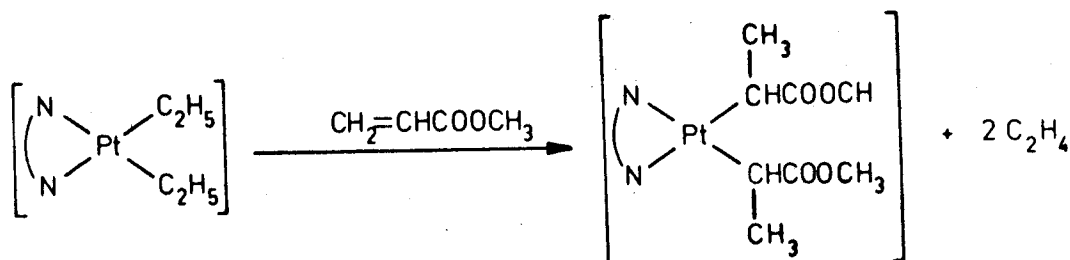
74



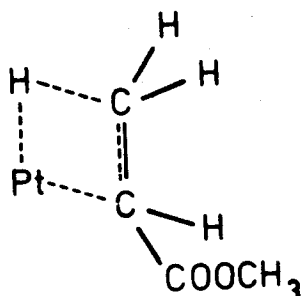
1573÷1575

74

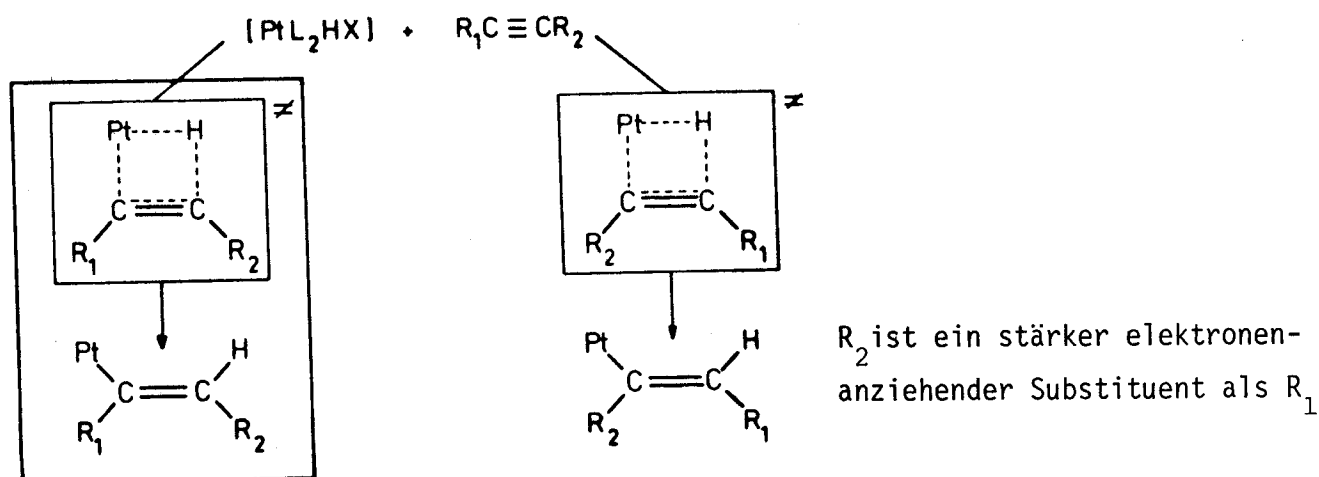
Puddephatt hat die Einschleibsreaktion von Pt(II)-dipyridyl-dialkyl-Verbindungen untersucht <sup>135</sup>, um die Bildung von quadratisch planaren Olefin- bzw. Acetylen-Komplexen zu verhindern und fñnfach koordinierte Zwischenprodukte zu erzwingen. Er hat dabei folgende Reaktion untersucht:



Als entscheidender Schritt wird angenommen, dass Methylacrylat den stabilisierenden Liganden Bipy zu substituieren vermag, und dass nach erfolgter zweimaliger  $\beta$ -Eliminierung von Aethylen und der Einschleibsung von Methylacrylat sich die Verbindung  $[\text{Pt}(\text{NN})(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3)_2]$  bildet. Die Reaktion durchläuft dabei den folgenden Uebergangszustand:



Auch bei den Einschleibungen mit unsymmetrisch substituierten Acetylenen <sup>121,131,136</sup> sind verschiedene Stereoisomere möglich, je nach Polarisierbarkeit des Platin-Atoms.



Die Stereochemie der Einschleibungsprodukte von Acetylenen in Platin-Hydride hängt von folgenden Punkten ab:

- elektronische Struktur des Acetylens bedingt durch die Substituenten,
- Nukleophilität des verwendeten Lösungsmittels und/ oder des vorhandenen Anions
- Reaktionstemperatur

Bei den meisten Fällen entsteht dasjenige Produkt mit dem stärker elektronenanziehenden Substituenten am  $\beta$ -Kohlenstoff. Durch die grössere Basizität von  $\text{PCy}_3$  verglichen mit  $\text{PEt}_3$ , bzw. durch die Koordination (Wechselwirkung) von z.B. CO kann die Elektronendichte am Platin erhöht werden, und die umgekehrte Polarität führt zum andern Alkenyl Isomeren.

Man nimmt allgemein an, dass die Einschleibungsreaktion für Olefine und Acetylene nach dem gleichen Mechanismus verläuft. Bei gleicher sterischer Anordnung der Einschleibungsprodukte sind je nach Lösungsmittel völlig verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet worden <sup>121,130</sup>.

Tabelle 25 : Vergleichende Geschwindigkeiten von Einschleibungsreaktionen in Platin-Hydrid-Komplexe <sup>121,130</sup>

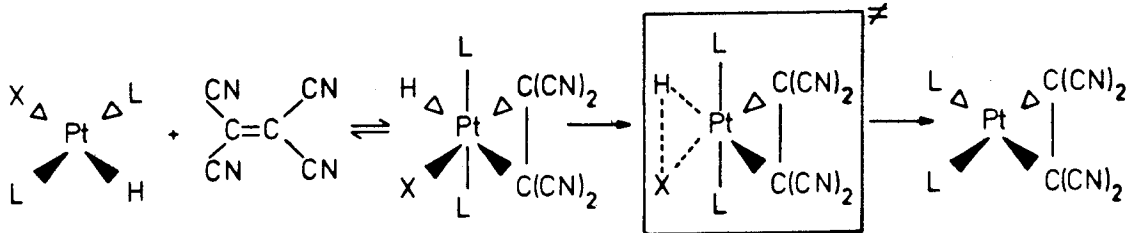
Komplex	Acetylen	Lsm.	Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung (a)
$[\text{PtH}(\text{NO}_3)(\text{PEt}_3)_2]$	$\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CPh}$	MeOH	5 Minuten
"	"	Aceton	3 Stunden
$[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$	"	MeOH	40 Stunden
"	"	Aceton	keine beobachtbare Reaktion nach 7 Tagen
"	$\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCOOCH}_3$	MeOH	24 Stunden
"	"	$\text{CHCl}_3$	7 Tage
"	"	Aceton	praktisch keine beobachtbare Reaktion nach 14 Tagen

(a) Reaktionsgemisch: 0.3 M Komplex, 0.4M Acetylen

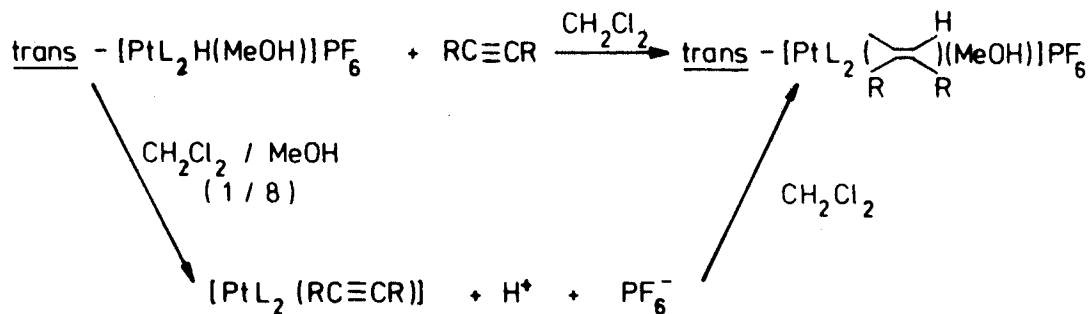
Bis jetzt gibt es noch keine vernünftige Erklärung für das reaktionshemmende Verhalten von Aceton bei der Einschleibungsreaktion.

Schon früh hat man beobachtet <sup>120</sup>, dass bei der Reaktion von Olefinen mit Platin-Hydriden auch Platin(0)-Verbindungen entstehen können. Für die Reaktion

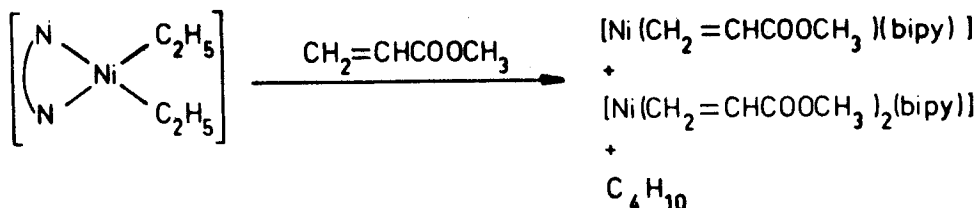
mit Tetracyanoäthylen ist dabei folgender Mechanismus postuliert worden:



Heute nimmt man allgemein an, dass die Bildung von Platin(0)-Komplexen eine unbedeutende Nebenreaktion bei der Einschleibungsreaktion darstellt <sup>121</sup>.

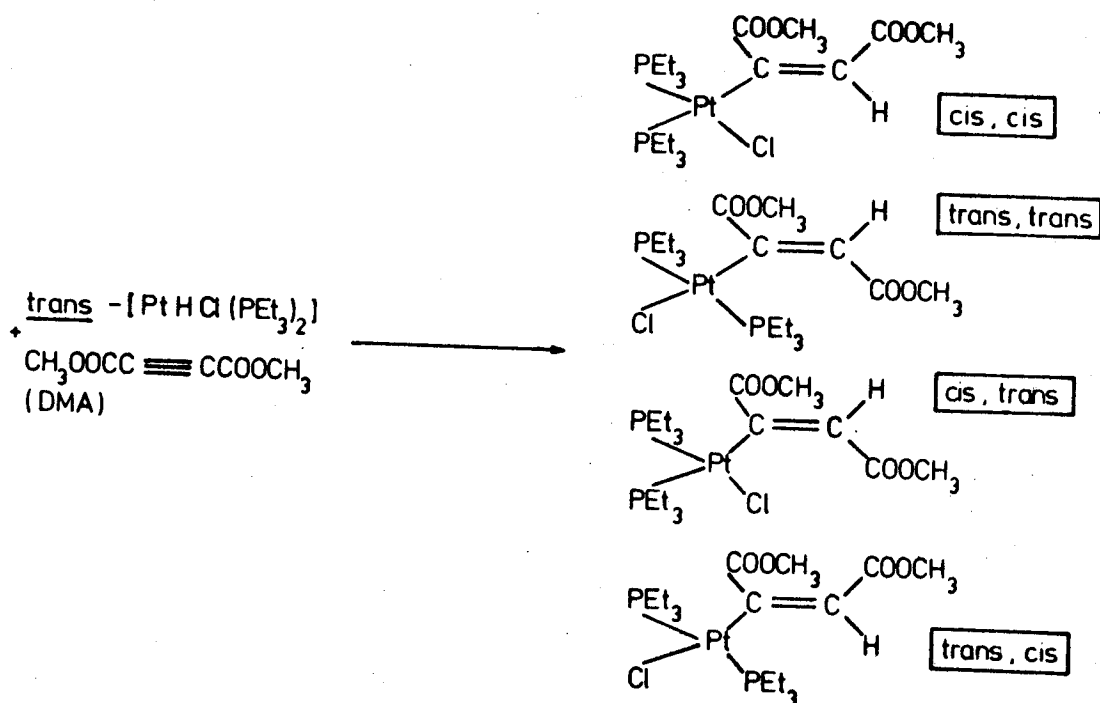


Für den Fall dass  $L = \text{PCy}_3$  kann man die entsprechenden Platin(0)-Komplexe isolieren. Der Nachweis, dass die Einschleibungsreaktion über die Platin(0)-Verbindung verläuft, wird mit Hilfe des durch die entstandene Säure erzeugten H-D Austausches erbracht, sofern die Reaktion in einem deuterierten Lösungsmittel durchgeführt wird. Wird das Pt-Atom im Komplex  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  durch ein Ni-Atom ersetzt <sup>133</sup>, so liefert die Reaktion mit Methylacrylat die entsprechenden Nickel(0)-Verbindungen unter Freisetzung von Butan.



Die verantwortlichen Faktoren für das unterschiedliche Verhalten zwischen den beiden Metallen sind noch nicht bekannt.

Die Einschleibsreaktion von Dimethylacetylendicarboxylat (DMA) <sup>122</sup>

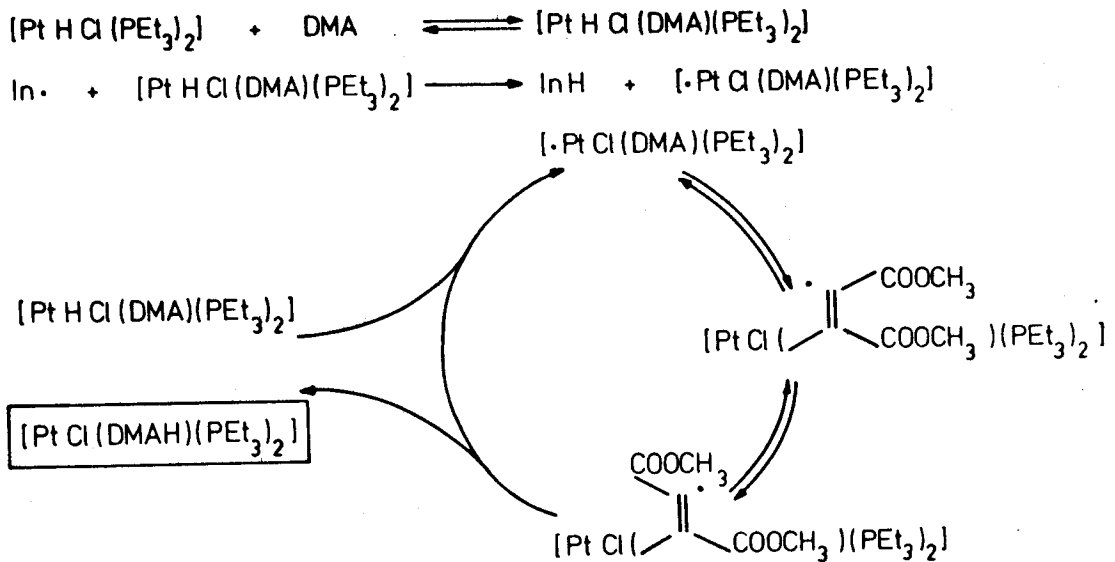


kann im wesentlichen zu 4 Stereoisomeren führen. Die Abhängigkeit der Geometrie der erhaltenen Produkte von der Polarität des Lösungsmittels lässt nun vermuten, dass dabei verschiedene Reaktionsmechanismen ablaufen. In MeOH bildet sich innerhalb weniger Minuten die *cis,cis*-Verbindung, während in Benzol die Reaktion erst nach mehr als einer Woche vollständig abgelaufen ist. Dabei bildet sich ebenfalls die *trans,trans*-Verbindung, und zwar umso mehr, je höher die Reaktionstemperatur und umso weniger, je grösser die Acetylenkonzentration ist. Durch Zugabe von Radikalstartern, bzw. Radikalfängern und geeigneter Wahl des Lösungsmittels gelang es Clark, alle 4 Isomeren zu erzeugen, was eindeutig auf einen radikalischen Mechanismus hinweist. Es gelang ihm auch, ein Spin-Addukt mit Hilfe von Phenyl-N-tert.-butyl-nitron als Radikalfänger ESR spektroskopisch nachzuweisen. Genauere Untersuchungen haben ergeben, dass erst nach der Bildung des fünffach koordinierten Hydrido-Acetylen-Komplexes das radikalische Zwischenprodukt sich bildet. Daraus wird der in Schema 13 dargestellte Mechanismus postuliert.

Die Empfindlichkeit auf kleinste elektronische Änderungen, sei es am Olefin, bzw. Acetylen, durch das Lösungsmittel und / oder das Anion, durch das Metallzentrum bezüglich des Reaktionsablaufes zeigt deutlich, dass der Reaktionsweg der Einschleibsreaktion nicht durch einen klar definierten Taleinschnitt im Reaktionsprofil verläuft. Wir befinden uns viel eher in einer sehr

hügeligen Gegend, wo es von Fall zu Fall darauf ankommt, welcher Weg der geeignetste ist. Ohne Kenntnis der entsprechenden Gegend, was bis heute sicher grösstenteils zutrifft, können wir auch keine Reaktionsmechanismen voraussagen.

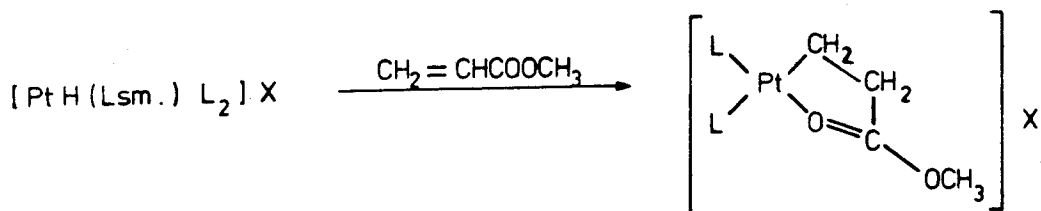
Schema 13 : Reaktionsmechanismus bei der radikalischen Einschiebung von Dimethylacetylendicarboxylat



## 2.2. Die Einschiebungsreaktion mit Methylacrylat

### 2.2.1. Neue Platin-Alkyl-Komplexe mit Methylacrylat

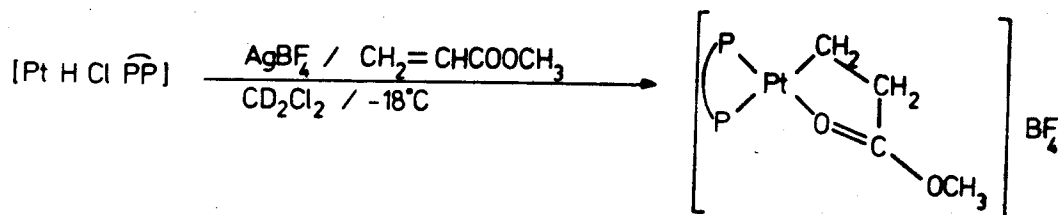
Im Zusammenhang mit der Einschiebungsreaktion haben wir im speziellen mit Methylacrylat eine Reihe von neuen Alkyl-Verbindungen hergestellt.



Index	Lsm.	L	X
(47 <sup>E</sup> )	MeOH	PEt <sub>3</sub>	BPh <sub>4</sub>
(16 <sup>B</sup> )	Aceton	PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph	BF <sub>4</sub>
(35 <sup>A</sup> )	Aceton	L = PP	BF <sub>4</sub>

Die wichtigsten Merkmale dieser Reaktion sind:

- Sie kann auch mit PP durchgeführt werden, und man erhält die entsprechende einkernige *cis*-Alkyl-Verbindung.
- Die Carbonylgruppe ist am Platin koordiniert (IR:  $\nu_{CO} = 1595 \pm 1600 \text{ cm}^{-1}$ ), so dass das kinetisch kontrollierte *cis*-Produkt stabilisiert wird. Diese Carbonyl-Platin Bindung ist mit Methylacrylat wesentlich stärker als mit Methylvinylketon, dem entsprechenden Keton zu Methylacrylat. Die Verbindung *cis*- $[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3})(\text{PEt}_3)_2]\text{BPh}_4$  (46<sup>E</sup>) kann schon durch die Luftfeuchtigkeit unter Bildung von  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PEt}_3)_4](\text{BPh}_4)_2$  (61<sup>E</sup>) zersetzt werden, während für die Verbindung *cis*- $[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})(\text{PEt}_3)_2]\text{BPh}_4$  (47<sup>E</sup>) keine Hydrolyseprodukte gefunden werden.
- Bei keiner dieser Reaktionen gelingt es, einen Hydrido-Olefin-Komplex als Zwischenprodukt zu beobachten.
- Die Reaktion mit Komplexen, die PP enthalten, ist wegen der grösseren Aktivierungsenergie wesentlich langsamer als für die Komplexe mit einzähnigen Liganden. Die Reaktion



führt nicht zum erhofften Hydrido-Olefin-Komplex, sondern es entsteht eine spontane Reaktion, auch bei Temperaturen von  $-18^\circ\text{C}$ , unter Bildung von (47<sup>E</sup>).

- bei der Einschleppungsreaktion von Methylacrylat in *trans*- $[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$  (4<sup>B</sup>) entsteht ebenfalls etwas  $[\text{PtH}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_3]^+$  (9<sup>B</sup>), was unter Umständen darauf hindeutet, dass bei der Erklärung des Reaktionsablaufes eine mögliche Dissoziation der stabilisierenden Phosphin-Liganden mitberücksichtigt werden sollte.

### 2.2.2. <sup>31</sup>P-NMR

Die Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen erfolgte mit den üblichen spektroskopischen und mikroanalytischen Methoden.

Mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie kann die globale Geometrie um das Pt-Atom bestimmt werden (vgl. Abbildung 33, Tabellen 26 und 27). Komplexe vom Typ *cis*- $[\text{PtRX}(\text{PR}_3)_2]$ , wobei R = Alkyl, Aryl, usw. haben alle ein



Tabelle 26 :  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter von *cis*-Platin-Alkyl-Verbindungen mit elektronenanziehenden Substituenten in der Alkylgruppe

Index	Substanz	Lsm.	$\delta(\text{P})$ (c)	$^1\text{J}(\text{P,Pt})$ (c)	$\delta(\text{P})$ (d)	$^1\text{J}(\text{P,Pt})$ (d)	$^2\text{J}(\text{P,P})$
(46 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})_2(\text{PET}_3)_2]^+(\text{a})$	$\text{CDCl}_3$	22.5	1821	6.1	4317	13
(47 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})_2(\text{PET}_3)_2]^+(\text{a})$	$\text{CDCl}_3$	22.5	1860	7.0	4441	13
(16 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+(\text{b})$	$\text{CDCl}_3$	26.3	1942	5.0	4812	13
(35 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})(\text{PP})_2]^+(\text{b})$	$\text{d}_6$ -Aceton	28.0	1998	-1.4	4788	10
(48 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3})(\text{PET}_3)_2]^+(\text{a})$	$\text{d}_6$ -Aceton	17.9	2100	5.5	4225	17
(49 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})\text{Cl}(\text{PET}_3)_2]$	$\text{CDCl}_3$	14.2	1678	9.5	4301	13
(17 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	$\text{CDCl}_3$	19.4	1726	14.5	4523	13
(36 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})\text{Cl}(\text{PP})]$	$\text{CDCl}_3$	17.9	1625	13.6	4574	12
(59 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3})\text{Cl}(\text{PET}_3)_2]$	$\text{d}_4$ -MeOH	10.8	1953	8.1	4167	13
(50 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})(\text{NO}_3)(\text{PET}_3)_2]$	$\text{d}_6$ -Aceton	21.7	1861	6.4	4425	13
(52 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3})(\text{NO}_3)(\text{PET}_3)_2]$	$\text{d}_6$ -Aceton	16.3	2059	2.7	4254	14
(54 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3})(\text{NO}_3)(\text{PET}_3)_2]$	$\text{d}_6$ -Aceton	22.7	1856	6.4	4436	13
(55 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}(\text{CH}_3)_3})(\text{NO}_3)(\text{PET}_3)_2]$	$\text{d}_6$ -Aceton	16.5	2014	2.2	4286	13
(56 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3})(\text{NO}_3)(\text{PET}_3)_2]$	$\text{d}_6$ -Aceton	17.5	2108	5.1	4198	17
(57 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\overline{\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3})\text{Cl}(\text{PET}_3)_2]$	$\text{d}_6$ -Aceton	11.1	1958	7.1	4053	16

(a)  $\text{BPh}_4^-$  (c) P *trans* zur Alkylgruppe

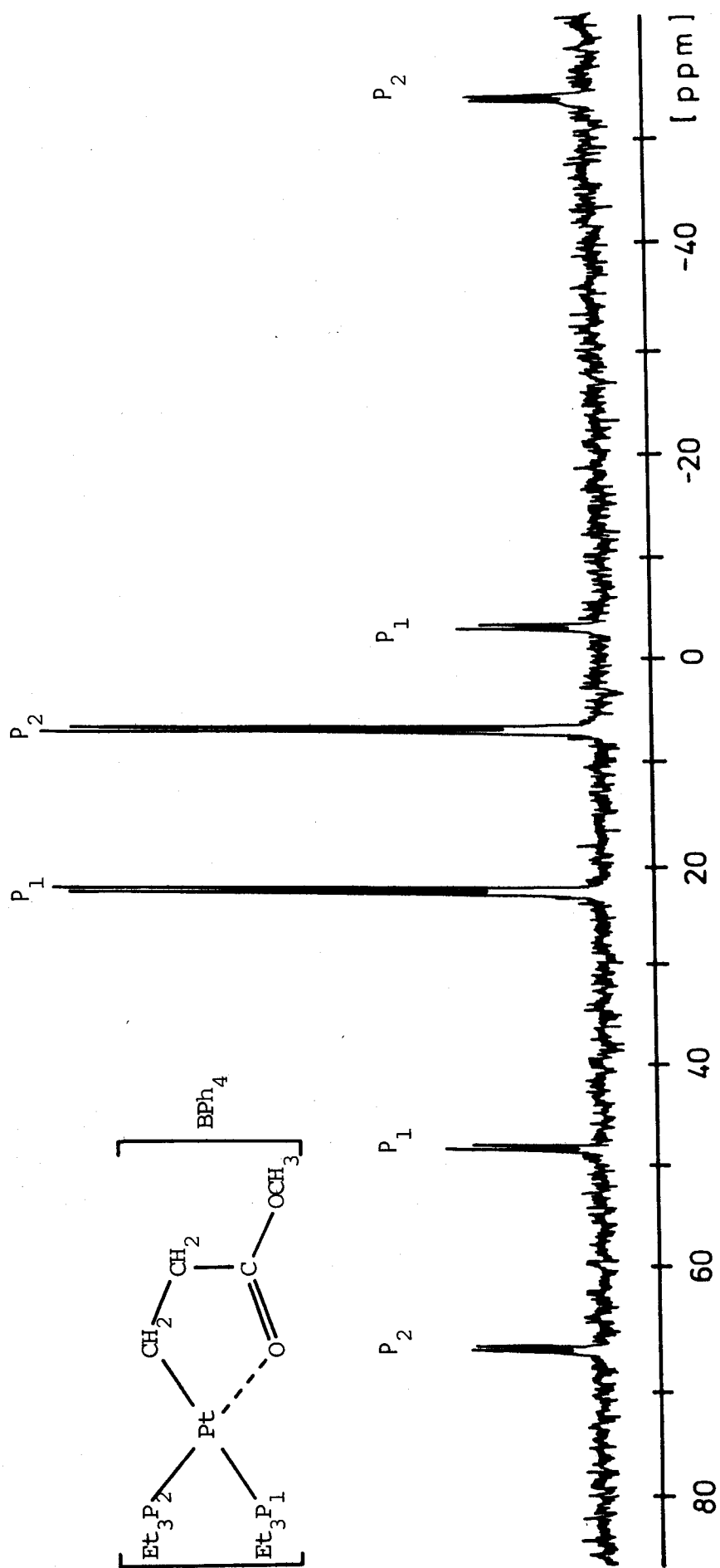
(b)  $\text{BF}_4^-$  (d) P *cis* zur Alkylgruppe

charakteristisches  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum. Dadurch dass die beiden P-Atome magnetisch nicht äquivalent sind, erhält man für die beiden P-Atome, die miteinander mit einer Kopplung  $^2J(\text{P},\text{P}) = 12\div 17\text{Hz}$  gekoppelt sind, je ein Signal mit den entsprechenden Pt-Satelliten <sup>89</sup>. Die Kopplungskonstante  $^1J(\text{P}_1,\text{Pt})$  liegt zwischen 4000 und 4800Hz und  $^1J(\text{P}_2,\text{Pt})$  zwischen 1700 und 2000Hz.  $\text{P}_2$  ist das P-Atom *trans* zur Alkylgruppe und  $\text{P}_1$  demzufolge *cis* zur Alkylgruppe. Bei den entsprechenden *trans*-Komplexen sind die beiden P-Atome magnetisch äquivalent.

Tabelle 27 :  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter von *trans*-Platin-Alkyl-Verbindungen mit elektronenanziehenden Substituenten in der Alkylgruppe

Index	Substanz	Lsm.	$\delta(\text{P})$	$^1J(\text{P},\text{Pt})$
(58 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)\text{Cl}(\text{PET}_3)_2]$	$d_4$ -MeOH	16.3	2862
(43 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3)\text{Cl}(\text{PET}_3)_2]$	$d_4$ -MeOH	14.0	2818
(18 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	$\text{CDCl}_3$	23.3	3180
(37 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)\text{Cl}(\text{PP})]$	$\text{CDCl}_3$	22.1	3178
(19 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$	$\text{CDCl}_3$	19.8	3045
(38 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PP})]\text{BF}_4$	$\text{CDCl}_3$	20.0	2994
(51 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{NO}_3)(\text{PET}_3)_2]$	$d_6$ -Aceton	18.8	2984
(53 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3)(\text{NO}_3)(\text{PET}_3)_2]$	$d_6$ -Aceton	16.4	2947
(20 <sup>B</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{NO}_3)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	$d_6$ -Aceton	24.3	3294
(39 <sup>A</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{NO}_3)(\text{PP})]$	$d_6$ -Aceton	26.3	3245
(44 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3)(\text{NO}_3)(\text{PET}_3)_2]$	$d_6$ -Aceton	18.8	2997
(45 <sup>E</sup> )	$[\text{Pt}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}(\text{CH}_3)_3)(\text{NO}_3)(\text{PET}_3)_2]$	$d_6$ -Aceton	16.3	2975

Abbildung 33 : Das 36.43MHz  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *cis*-[Pt(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (47<sup>E</sup>)



### 2.2.3. $^1\text{H-NMR}$

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 360MHz) von *cis*-[  $\overline{\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)}(\text{PEt}_3)_2$  ] $\text{BPh}_4$  (47<sup>E</sup>) (Abbildung 34) zeigt neben den Signalen von  $\text{PEt}_3$  und  $\text{BPh}_4^-$  ein Singulett bei 3.30ppm der Methylgruppe, die beiden Methylenprotonen-Signale erscheinen bei 1.61 und 3.14 ppm. Durch die Koordination der Carbonyl-Gruppe am Platin sind die Methylenprotonen, wie aus Modellbetrachtungen hervorgeht, mehr oder weniger starr geworden, so dass sie magnetisch nicht mehr äquivalent sind und man Spektren höherer Ordnung beobachtet. Durch ein homonukleares Entkopplungsexperiment (einstrahlen bei den der Carbonyl-Gruppe benachbarten Methylenprotonen) kann die magnetische Nichtäquivalenz der andern Methylenprotonen noch deutlicher sichtbar gemacht werden. Daneben kann die Kopplung  $^3\text{J}(\text{H,P}) = 2.2\text{Hz}$  bestimmt werden.

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 360MHz) von *cis*-[  $\overline{\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)}(\text{PP})$  ] $\text{BF}_4$  (35<sup>A</sup>) ist dementsprechend wesentlich komplizierter und in den Abbildungen 35 und 36 dargestellt. Als wichtigstes Merkmal fällt auf, dass das aromatische Gerüst nicht mehr symmetrisch wie bei gewöhnlichen *trans*-PP-Komplexen angeordnet ist (vgl. Abbildung 2) und vermutlich eine starre, gespannte Anordnung annimmt. Das hat zur Folge, dass die "low field" 1,12-H-Signale ( $\delta$  11.09, 9.94) nicht mehr zusammenfallen, der aromatische Bereich wesentlich komplizierter erscheint und keine der 4 Benzylprotonen ( $\delta = 4.22, 4.13, 3.70, 2.52$ ) mehr magnetisch äquivalent sind. Strahlt man beim Signal bei  $\delta = 3.70$  ein, so verschwindet die geminale Kopplung beim Signal bei 2.52 ppm, so dass die beiden Protonen einem C-Atom zugeordnet werden können, und somit die Signale bei  $\delta = 4.22$  und 4.13 ppm den Protonen am andern C-Atom. Die eingeschobene Alkylgruppe ist charakterisiert durch die Methylgruppe bei  $\delta = 3.21$ , die beiden Protonen ( $\delta = 1.51, 1.72$ ) an der am Platin koordinierten Methylengruppe, sowie die beiden andern Protonen ( $\delta = 2.61, 3.14$ ) der übrigen Methylengruppe. Das Integral stimmt mit der formulierten Interpretation überein.

### 2.2.4. Die Reaktivität von *trans*-[ $\text{PtH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L})_2$ ] $\text{BF}_4$ mit Methylacrylat

Wie aus dem folgenden Schema ersichtlich wird, ist die Einschlebungreaktion von Methylacrylat ausgehend von *trans*-[  $\text{PtH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PP})$  ] $\text{BF}_4$  (5<sup>A</sup>) wesentlich komplizierter.

Abbildung 34 : Das 360MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von *cis*-[ PE(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>) (PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ]BPh<sub>4</sub> (47<sup>E</sup>)

Aliphatischer Bereich ohne CH<sub>3</sub>-Gruppe

Entkopplungsexperiment: Einstrahlung bei den der Carbonylgruppe benachbarten Methylenprotonen

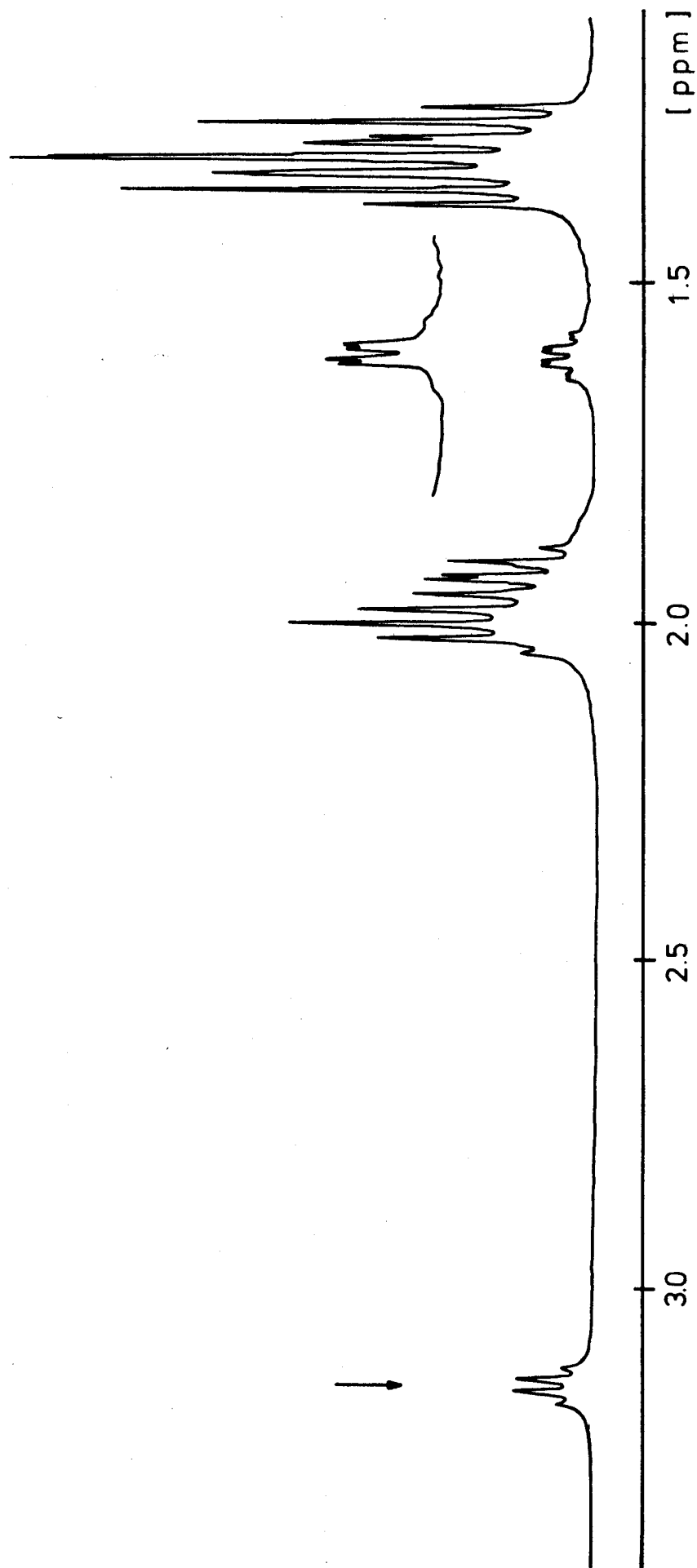


Abbildung 35 : Das 360MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von *cis*-[ Pt(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PP) ]BF<sub>4</sub> (35<sup>A</sup>) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
(Uebersichtsspektrum)

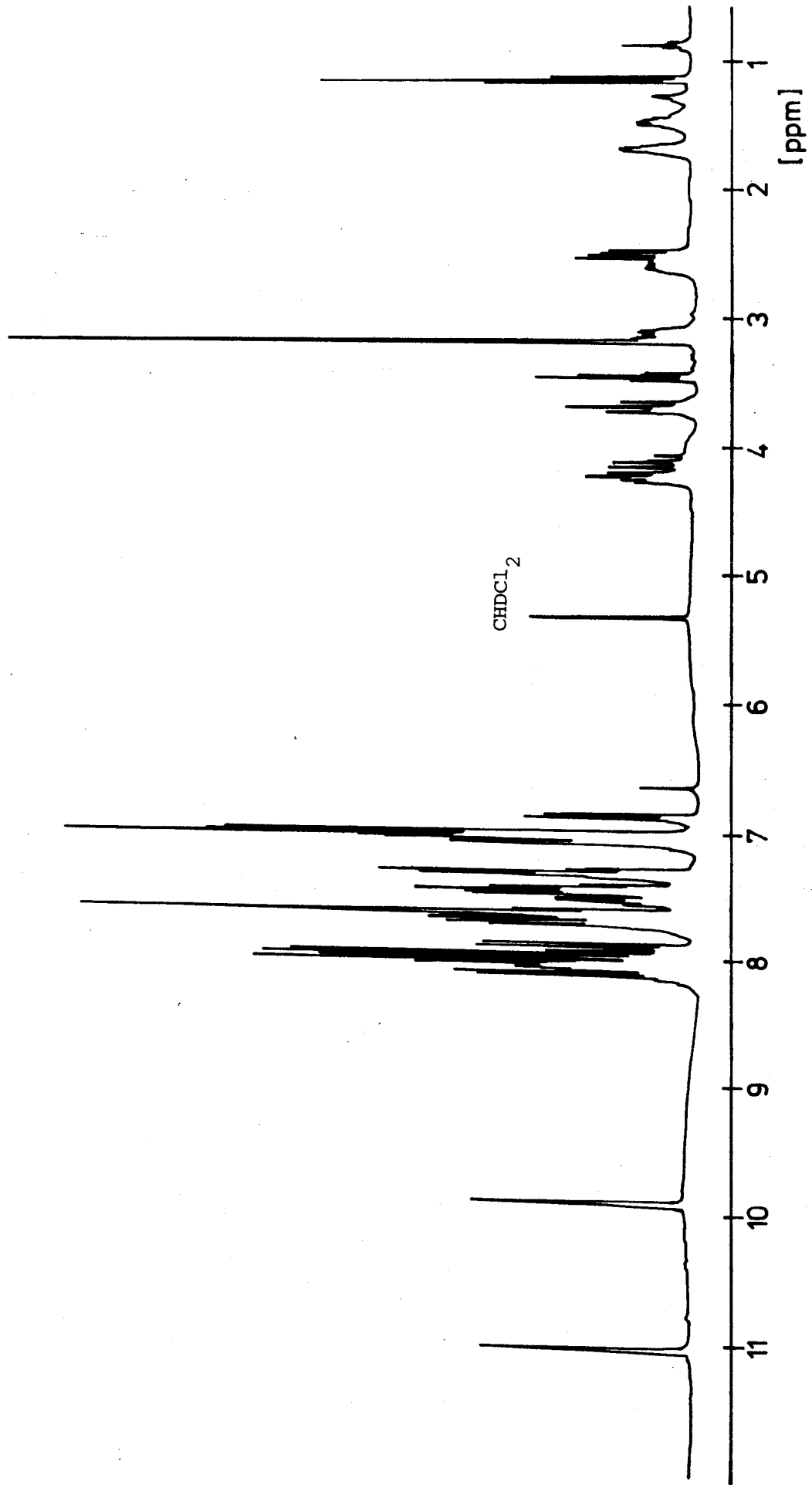
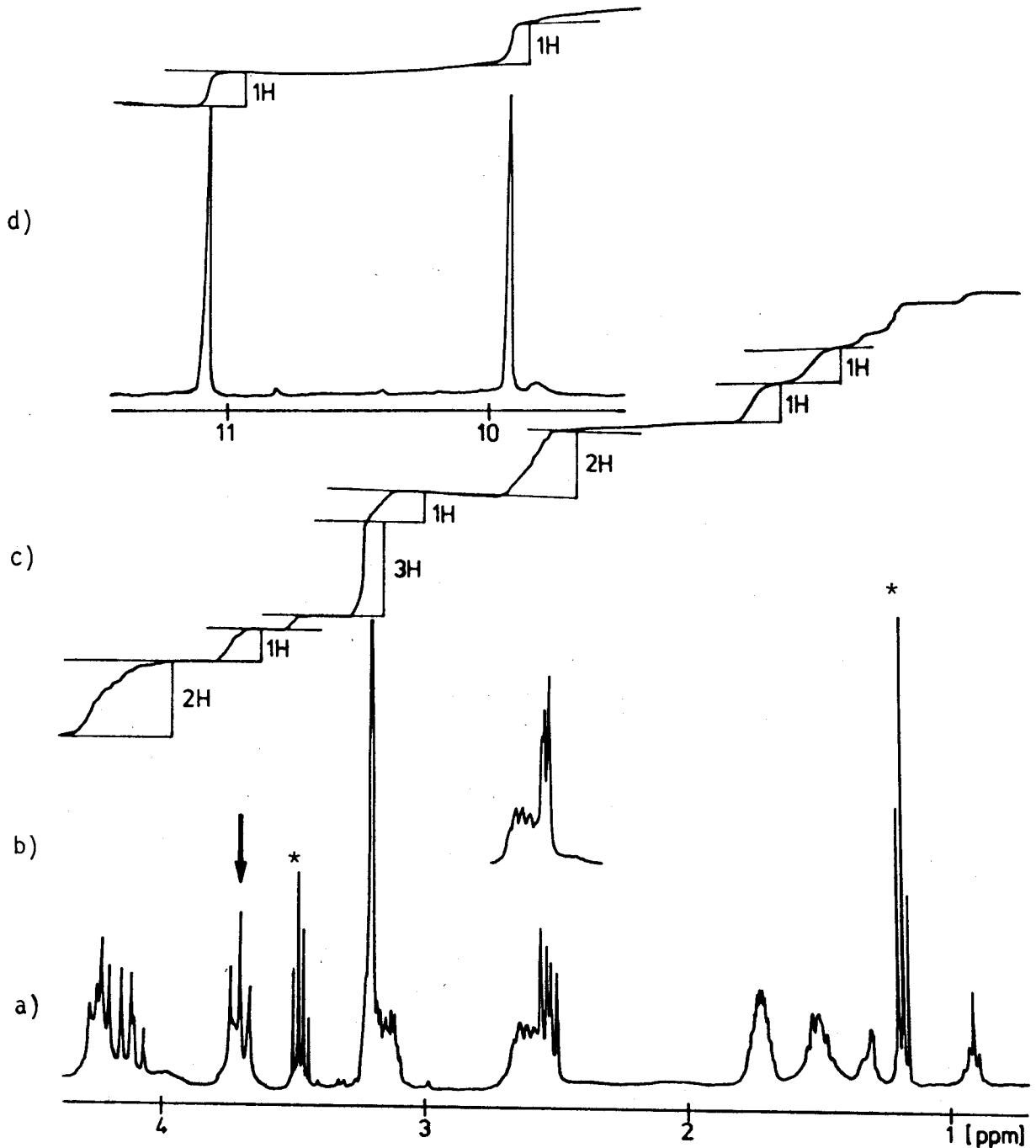
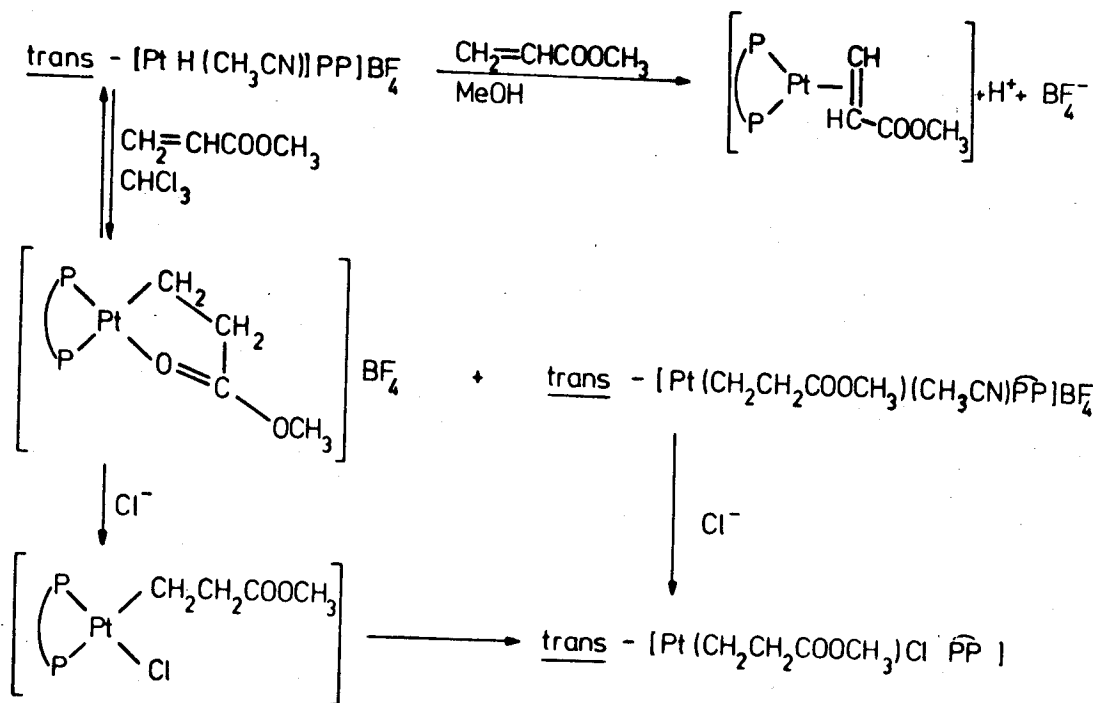


Abbildung 36 : Das 360MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{PP})]^+$   
( $35^{\text{A}}$ )



- a) aliphatischer Bereich
  - b) Entkopplungsexperiment ( Einstrahlung bei dem mit einem  $\downarrow$  markierten Signal von einem der 4 Benzylprotonen
  - c) Integral über den aliphatischen Bereich
  - d) Signal der "low field" Protonen
- \* Die Verbindung ( $35^{\text{A}}$ ) enthält noch Spuren von Diäthyläther

Schema 14 : Die Reaktivität von  $trans-[PtH(CH_3CN)(PP)]BF_4$  ( $5^A$ ) mit Methylacrylat



Die Verbindung  $trans-[PtH(CH_3CN)(PP)]BF_4$  ( $5^A$ ) reagiert in Chloroform mit Methylacrylat wesentlich langsamer als  $trans-[PtH(ac)(PP)]BF_4$  ( $4^A$ ), und es bilden sich die beiden Alkyl-Komplexe  $cis-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)(PP)]BF_4$  ( $35^A$ ) und  $trans-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)(CH_3CN)(PP)]BF_4$  ( $38^A$ ) im Verhältnis 4 : 5, wobei diese Gleichgewichtsreaktion nicht vollständig auf der Seite der Produkte liegt. Zugabe von Chlorid ergibt die entsprechenden ungeladenen Chloro-Komplexe, wobei der  $cis$ -Komplex  $cis-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)Cl(PP)]$  ( $36^A$ ) sich langsam in den thermodynamisch stabileren  $trans$ -Komplex umwandelt. Die Verbindung  $trans-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)Cl(PP)]$  ( $37^A$ ) wird nach entsprechender Aufarbeitung mit Hilfe der  $^{31}P$ -,  $^1H$ -NMR und IR Spektroskopie, sowie einer Mikroanalyse charakterisiert. Da die Verbindung  $trans-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)(CH_3CN)(PP)]BF_4$  ( $38^A$ ) immer nur in einem Gemisch mit andern Komplexen vorkommt, erfolgt die Analysierung nur mit Hilfe eines  $^{31}P$ -NMR Spektrums und den entsprechenden Analogiebetrachtungen bei den Komplexen  $trans-[Pt(C_2H_5)X(PP)]$ , wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich wird.



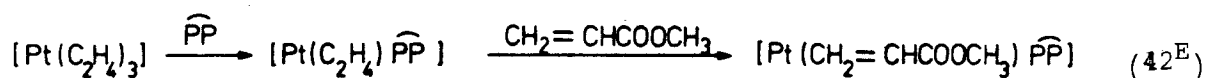
Tabelle 28 : Vergleichende  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter der Komplexe *trans*-  
 $[\text{PtRX}(\text{PP})]^{(+)}$  für  $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$  ;  $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$

X	$\delta(\text{P})$	$\text{R}_1$ $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$	$\delta(\text{P})$	$\text{R}_2$ $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$	$\Delta$ $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$ (c)
$\text{Cl}^-$	23.1 (a)	3324	22.1 (a)	3177	147
$\text{NO}_3^-$	28.4 (a)	3392	26.3 (b)	3244	148
$\text{CH}_3\text{CN}$	21.3 (a)	3140	20.0 (a)	2994	146
$\text{CO}$	26.7 (b)	3260	25.5 (b)	3113	147

(a)  $\text{CDCl}_3$       (b)  $\text{d}_6$ -Aceton      (c)  $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})[\text{PtRX}(\text{PP})] - ^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})[\text{PtRX}(\text{PP})]$

2.2.5. Die Charakterisierung von  $[\text{Pt}(\text{O})(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3)(\text{PP})]$  ( $42^{\text{E}}$ )

Die Verbindung *trans*- $[\text{PtH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $5^{\text{A}}$ ) reagiert mit Methylacrylat in MeOH zur entsprechenden Pt(0)-Verbindung ( $42^{\text{E}}$ ), die mit Hilfe der klassischen Methoden und einer unabhängigen Synthese charakterisiert wird <sup>137</sup>.



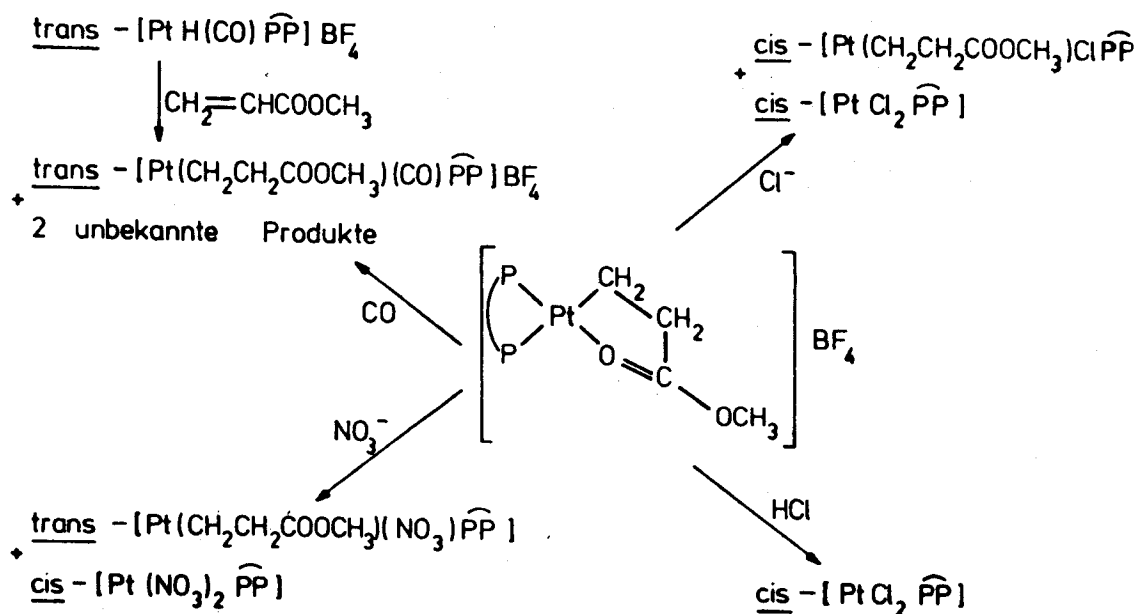
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von ( $17^{\text{A}}$ ) (Abbildung 36) zeigt ein AB-System für die magnetisch nicht äquivalenten P-Atome ( $\delta(\text{P}_1) = 24.3$ ,  $\delta(\text{P}_2) = 19.8$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_1,\text{Pt}) = 4181\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_2,\text{Pt}) = 3533\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{P}_1,\text{P}_2) = 50.0\text{Hz}$ ). Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $360\text{MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt, dass bei Raumtemperatur ein dynamischer Prozess vorliegt, vermutlich die Rotation des Olefins. Bei  $4^\circ\text{C}$  erhält man bereits relativ scharfe Linien. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von ( $17^{\text{A}}$ ) ist mit demjenigen von *cis*- $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{PEt}_3)_2]\text{BF}_4$  ( $35^{\text{A}}$ ) vergleichbar. Die beiden "low-field" 1,12-H-Signale erscheinen bei  $\delta = 10.02$ ,  $9.68$ , die der 4 Benzylprotonen bei  $\delta = 4.20$ ,  $3.83$ ,  $3.73$ ,  $3.36$ , die  $\text{CH}_3$ -Gruppe erscheint bei  $\delta = 3.03$  und die drei restlichen Signale der Olefinprotonen bei  $\delta = 2.74$ ,  $2.45$  und  $1.83$ . Die einzelnen Signal-Gruppen sind allesamt Spektren höherer Ordnung. Die Zuordnung der einzelnen Olefin-Signale ist nicht direkt, sondern anhand von ähnlichen aus der Literatur bekannten Verbindungen durchgeführt worden (vgl. Tabelle 29). Die Zuordnung der Olefin-Signale der Verbindung  $[\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3)(\text{P}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$  <sup>140</sup> basiert auf der

durchgeführten Zuordnung von  $[\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})(\text{P}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$  <sup>141,142</sup> und andererseits auf analogen Ergebnissen aus <sup>13</sup>C-NMR Studien von Olefin-Komplexen <sup>140,143</sup>.

2.2.6. Die Reaktivität von  $\text{cis}-[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})(\text{PP})]\text{BF}_4$  (35<sup>A</sup>)

Da (35<sup>A</sup>) der erste mit PP beobachtete *cis*-Komplex ist, und anfänglich die eindeutige Charakterisierung Schwierigkeiten bereitete, ist eine Reihe von Reaktionen ausgehend von (35<sup>A</sup>) durchgeführt worden, in der Hoffnung, einen einfacher zu charakterisierenden *cis*-Komplex mit PP zu erhalten. Die durchgeführten Experimente sind im folgenden Schema zusammengestellt:

Schema 15 : Die Reaktivität von  $\text{cis}-[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})(\text{PP})]\text{BF}_4$  (35<sup>A</sup>)



Die Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen erfolgt meistens nur durch Analogiebetrachtungen. Von der Verbindung  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{PP})]$  (13<sup>A</sup>) ist eine Röntgenstruktur durchgeführt worden, die die Einkernigkeit und die *cis*-Anordnung der Verbindung bestätigen konnte. Die entsprechende Reaktion mit HCl(g) von  $\text{cis}-[\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3})(\text{PET}_3)_2]\text{BPh}_4$  (47<sup>E</sup>) liefert 92%  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{PET}_3)_2]$  (59<sup>E</sup>) und 8%  $\text{trans}-[\text{PtCl}_2(\text{PET}_3)_2]$  (60<sup>E</sup>). Die Reaktionen verlaufen mit grösster Wahrscheinlichkeit über instabile Platin(IV)-Hydrido-Alkyl-Verbindungen und nicht über die Platin(II)-Hydrido-Chlorid-Verbindungen.

Abbildung 37 : Das 36.43MHz  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3)_2(\text{PP})]$  (17<sup>A</sup>)

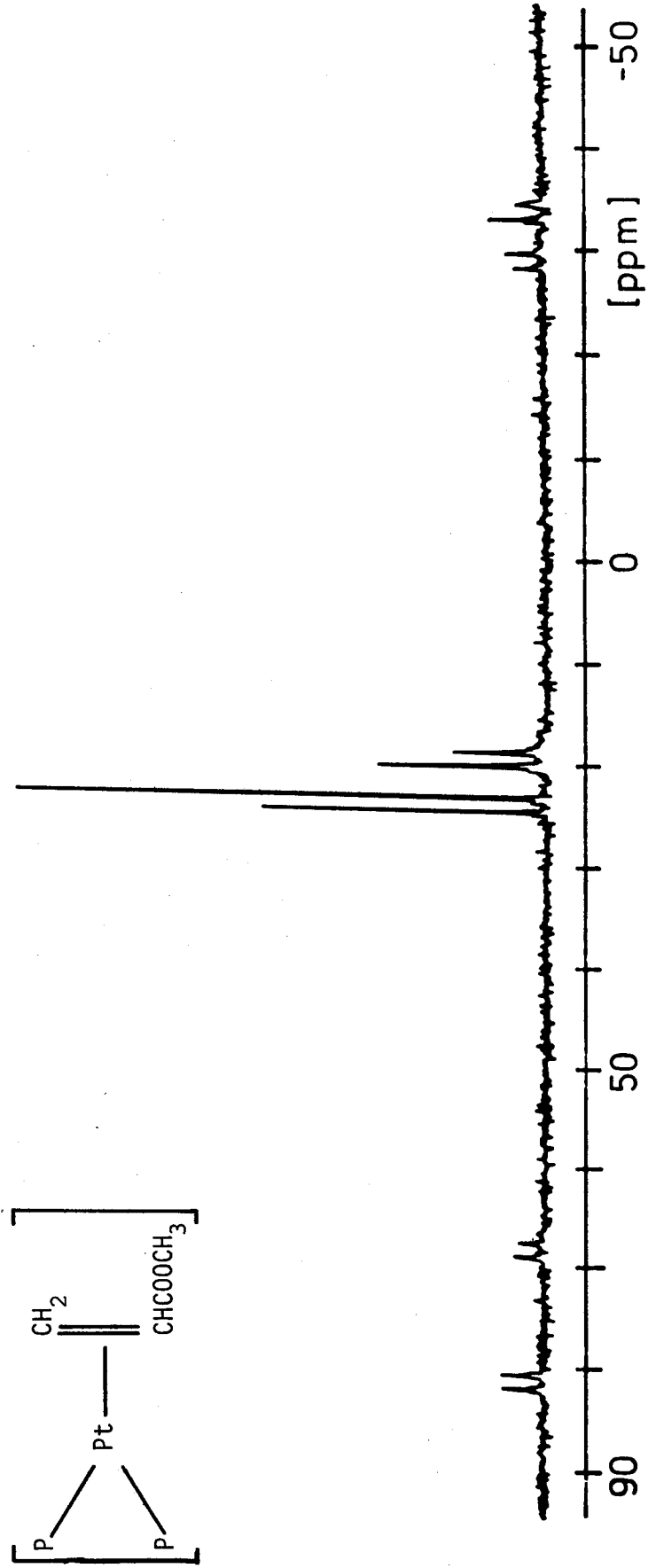
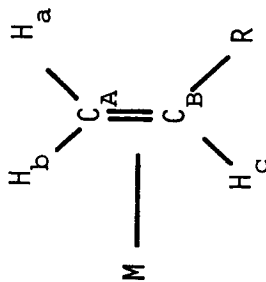


Tabelle 29 : Ausgewählte vergleichende <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Parameter der Verbindungen

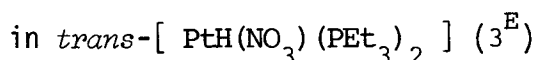


Substanz	<sup>1</sup> H-NMR			<sup>13</sup> C-NMR			Lit.
	$\delta(H_a)$	$\delta(H_b)$	$\delta(H_c)$	$\delta(C_A)$	$\delta(C_B)$	$\delta(CH_3)$	
[NiL <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> =CHCN)] (a)	1.28	1.17	1.69	13	10	3	
CH=CHCN	5.29	4.92	4.64	17	12	2	142
CH(CN)	3.10	2.89	3.48	2.6	4.1	5.5	
[PtClCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub> )] (b)							
CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub>	2.30	3.46					144
[PtL <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub> )] (c)	2.04						
[Pt(CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub> )]	3.2	4.0	ca.70	ca.60			145
[NiL <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub> )] (a)	2.78	1.80	3.02			3.13	146
[Pt(PP)(CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub> )]	2.45	1.83	2.74	49	64	3.03	140

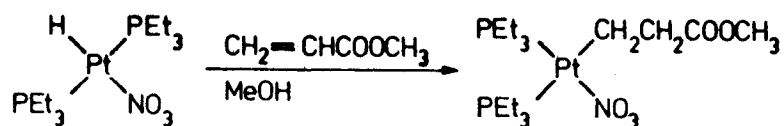
(a) L = P(o-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (b) L = Collidin (c) L = PPh<sub>3</sub>

Die Verbindung  $cis$ -[ Pt(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)(PP) ] ist nie beobachtet worden. Man weiss aber, dass Verbindungen vom Typ  $cis$ -[ Pt(Alkyl)(NO<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] nicht stabil sind und zu den entsprechenden  $trans$ -Verbindungen isomerisieren<sup>147</sup>. Die Verbindung  $trans$ -[ Pt(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)(PP) ] (39<sup>A</sup>) kann auch direkt aus  $trans$ -[ PtH(NO<sub>3</sub>)(PP) ] (3<sup>A</sup>) hergestellt werden. Bei der Verbindung  $cis$ -[ Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PP) ] (14<sup>A</sup>) fällt die auffallend grosse Kopplungskonstante  $^1J(P,Pt) = 3969\text{Hz}$  und die starke Verschiebung des Signals nach hohem Feld auf (  $d_6$ -Aceton:  $\delta = -6.0$  ). Diese  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter können mit denjenigen von  $cis$ -[ Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (18<sup>C</sup>) ( CDCl<sub>3</sub>:  $\delta = 3.0$  ,  $^1J(P,Pt) = 4014\text{Hz}$  ) verglichen werden. Diese Kopplungskonstante ist die grösste aller bisher bekannten Platin(II)-Verbindungen. Da es nicht gelungen ist, die Verbindung (14<sup>A</sup>) direkt herzustellen, erfolgt deren Charakterisierung ebenfalls basierend auf Analogiereaktionen. Bei der Reaktion von  $trans$ -[ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>) und  $trans$ -[ PtHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (1<sup>C</sup>) mit einem Ueberschuss an AgNO<sub>3</sub> bildet sich in beiden Fällen der entsprechende  $cis$ -Dinitratokomplex. Vermutlich entsteht bei der Reaktion ebenfalls AgH, welches sich unter Ausscheidung von elementarem Silber zersetzt.

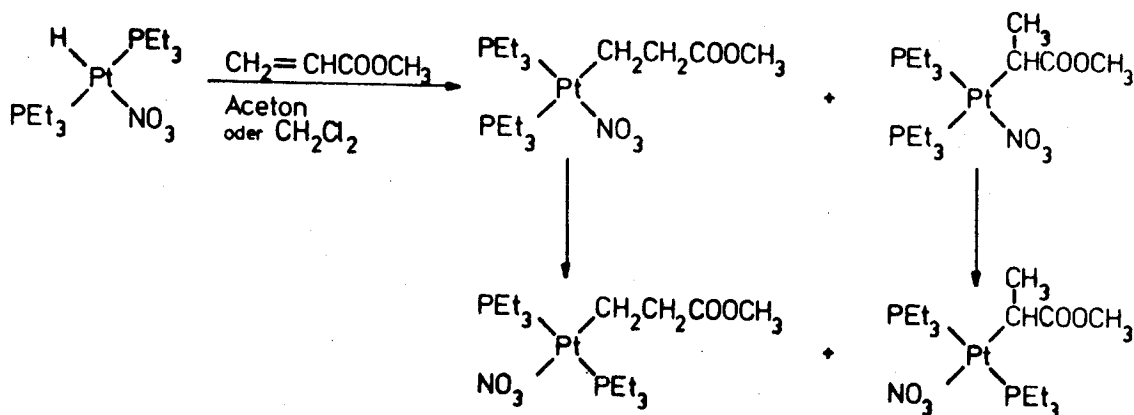
### 2.2.7. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Einschlebung von Methylacrylat



Eine genauere Untersuchung des von Clark<sup>132</sup> untersuchten Systems



ergab, dass diese Reaktion extrem lösungsmittelabhängig ist.



In MeOH entsteht ausschliesslich die *cis*-n-Alkyl-Verbindung, die auch während längerer Zeit in MeOH gelöst kaum zur entsprechenden *trans*-Verbindung isomerisiert. Führt man jedoch die gleiche Reaktion in Aceton oder Methylenchlorid durch, so entsteht neben der n-Alkyl-Verbindung auch die entsprechende iso-Alkyl-Verbindung, und zwar in Aceton im Verhältnis 1 : 4, bzw. in Methylenchlorid im Verhältnis 1 : 1. Die beiden *cis*-Verbindungen isomerisieren relativ schnell (ca. 2 Stunden) bei Raumtemperatur zu den thermodynamisch stabileren *trans*-Komplexen. Die entscheidenden  $^1\text{H}$ -NMR Signale ( $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ) von *trans*-[Pt(CH(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (53<sup>E</sup>) können nicht beobachtet werden, da sie von den PEt<sub>3</sub>-Signalen verdeckt werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (d<sub>6</sub>-Aceton, 90MHz) des Gemisches von *trans*-[Pt(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (51<sup>E</sup>) und *trans*-[Pt(CH(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (53<sup>E</sup>) zeigt einzig die beiden OCH<sub>3</sub>-Signale (51<sup>E</sup>:  $\delta = 3.60$ , 53<sup>E</sup>:  $\delta = 3.52$ ,  $^5\text{J}(\text{H},\text{Pt}) = 5\text{Hz}$ ). Das entsprechende Signal der Verbindung [Pt(CH(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] erscheint bei  $\delta = 3.6$  mit  $^5\text{J}(\text{H},\text{Pt}) = 5\text{Hz}$ . Der direkte Beweis des Vorhandenseins der beiden Isomeren erfolgt mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 22.63MHz). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von Methylacrylat in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bezüglich d<sub>6</sub>-Aceton ist ebenfalls gemessen worden.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ <p>(1) (2) (3) (4)</p>	<p>(1) 131.7ppm                      (2) 129.7ppm                      (3) 167.8ppm                      (4) 52.7 ppm</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad (2) \\   \\ \text{Pt} - \text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ (1) (3) (4) \end{array}$	<p>(1) -3.3ppm, <math>^2\text{J}(\text{C},\text{P})=5.2\text{Hz}</math>, <math>^1\text{J}(\text{C},\text{Pt})=703\text{Hz}</math> (a)                      (2) 18.4 , 15,7ppm ???                      (3) 174.1ppm, <math>^2\text{J}(\text{C},\text{Pt}) = 117.7\text{Hz}</math>                      (4) 50.3ppm</p>
$\text{Pt} - \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ <p>(1) (2) (3) (4)</p>	<p>(1) -17,3ppm, <math>^2\text{J}(\text{C},\text{P})=5.9\text{Hz}</math>, <math>^1\text{J}(\text{C},\text{Pt})=741\text{Hz}</math> (b)                      (2) -37.5ppm, <math>^2\text{J}(\text{C},\text{Pt})=23.5\text{Hz}</math> (b)                      (3) 181.1ppm, <math>^3\text{J}(\text{C},\text{Pt})=57.4\text{Hz}</math>                      (4) 50.3ppm</p>

(a)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  "off resonance" NMR Spektrum: Dublett

(b) " : Triplet

Die "off resonance" Spektren zeigen klar die erwarteten Aufspaltungen.

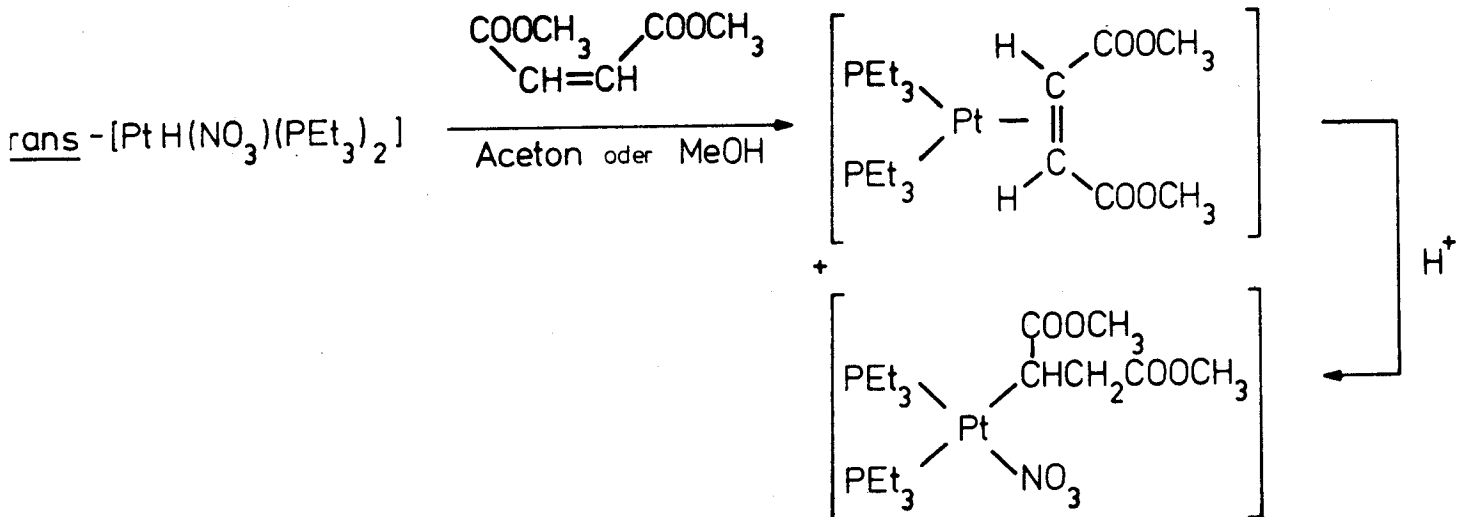
Die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren stimmen mit den beschriebenen Formulierungen überein

und können mit ähnlichen Verbindungen verglichen werden.

Tabelle 30 : Vergleichende  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter ( $\delta$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$ ) von ausgewählten *cis*-Platin-Alkyl-Verbindungen

6.4 / 4425		2.2 / 4286	
21.7 / 1861		16.5 / 2014	
7.0 / 4441		5.1 / 4198	
22.5 / 1860		17.5 / 2108	

Die Verbindung *trans*-[PtH(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $3^E$ ) reagiert mit Maleinsäure-dimethylester vorwiegend zum Platin(0)-Olefin-Komplex [Pt(RHC=CHR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = COOCH<sub>3</sub>) ( $65^E$ ), und es bilden sich nur kleinere Mengen der eingeschobenen Alkyl-Verbindung *cis*-[Pt(CH(COOCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $56^E$ ). Für die Verbindung ( $65^E$ ) erhält man die folgenden  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter:  $d_6$ -Aceton,  $\delta = 14.1$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt}) = 3537\text{Hz}$ . Vermutlich findet bei dieser Reaktion eine Isomerisierung von [Pt(*cis*-RHC=CHR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = COOCH<sub>3</sub>) nach [Pt(*trans*-RHC=CHR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] statt. Die Platin(0)-Verbindung ( $65^E$ ) kann quantitativ durch Protonierung in die entsprechende Alkylverbindung ( $56^E$ ) überführt werden.



#### 2.2.8. Schlussfolgerung

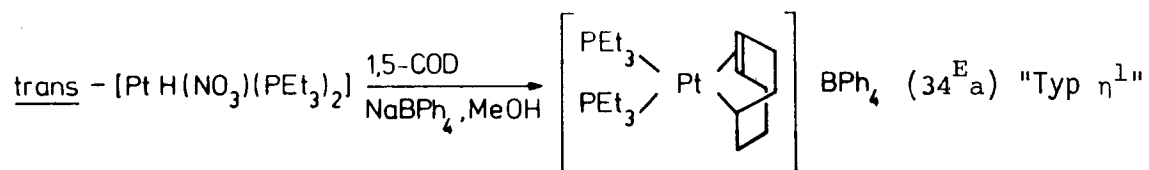
Die untersuchten Reaktionen mit Methylacrylat bestätigen die in der Einführung dargestellte Vielfältigkeit der Einschlebungreaktion. Im Speziellen für Methylacrylat ist nicht abgeklärt worden, ob die Einschlebungreaktion über eine Platin(0)-Zwischenstufe verläuft, auch sind keine Untersuchungen angestrebt worden zu zeigen, ob ein radikalischer Mechanismus hätte berücksichtigt werden sollen.



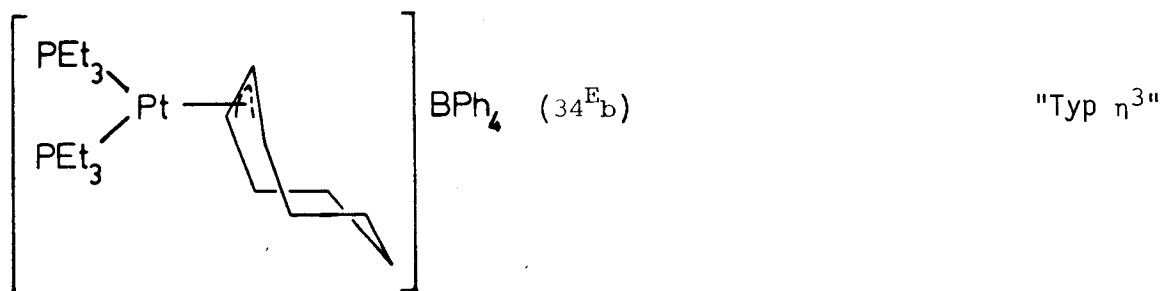
### 3. DIE EINSCHIEBUNGSREAKTION MIT CYCLOOCTA-1,5-DIEN (COD)

#### 3.1. Die Einschlebungreaktion ausgehend von $trans-[PtH(NO_3)(PEt_3)_2]$ ( $3^E$ )

*Deeming* hat ebenfalls die Reaktionen von Platin-Hydriden mit Dienen untersucht <sup>74,119</sup>,  $trans-[PtH(NO_3)(PEt_3)_2]$  ( $3^E$ ) reagiert sehr schnell mit verschiedenen Dienen in MeOH zu  $\eta^3$ -Allyl-Komplexen (Butadien, Allen) oder zu  $\eta^1$ -Allyl-Komplexen (Cycloocta-1,5-dien, Norbornadien). Dem Einschlebungprodukt mit COD  $[Pt(C_8H_{13})(PEt_3)_2]BPh_4$  ( $34^E$ ) schreibt er die folgende Struktur zu <sup>74</sup>.



Die Reaktion ist noch einmal nachvollzogen worden, da *Deeming* keine direkten Beweise für die postulierte Struktur lieferte, und es zeigte sich, dass bei dieser Reaktion nicht eine  $\eta^1$ -Allyl- sondern die entsprechende  $\eta^3$ -Allyl-Verbindung  $[Pt(\eta^3-C_8H_{13})(PEt_3)_2]BPh_4$  ( $34^{E_b}$ ) entsteht.

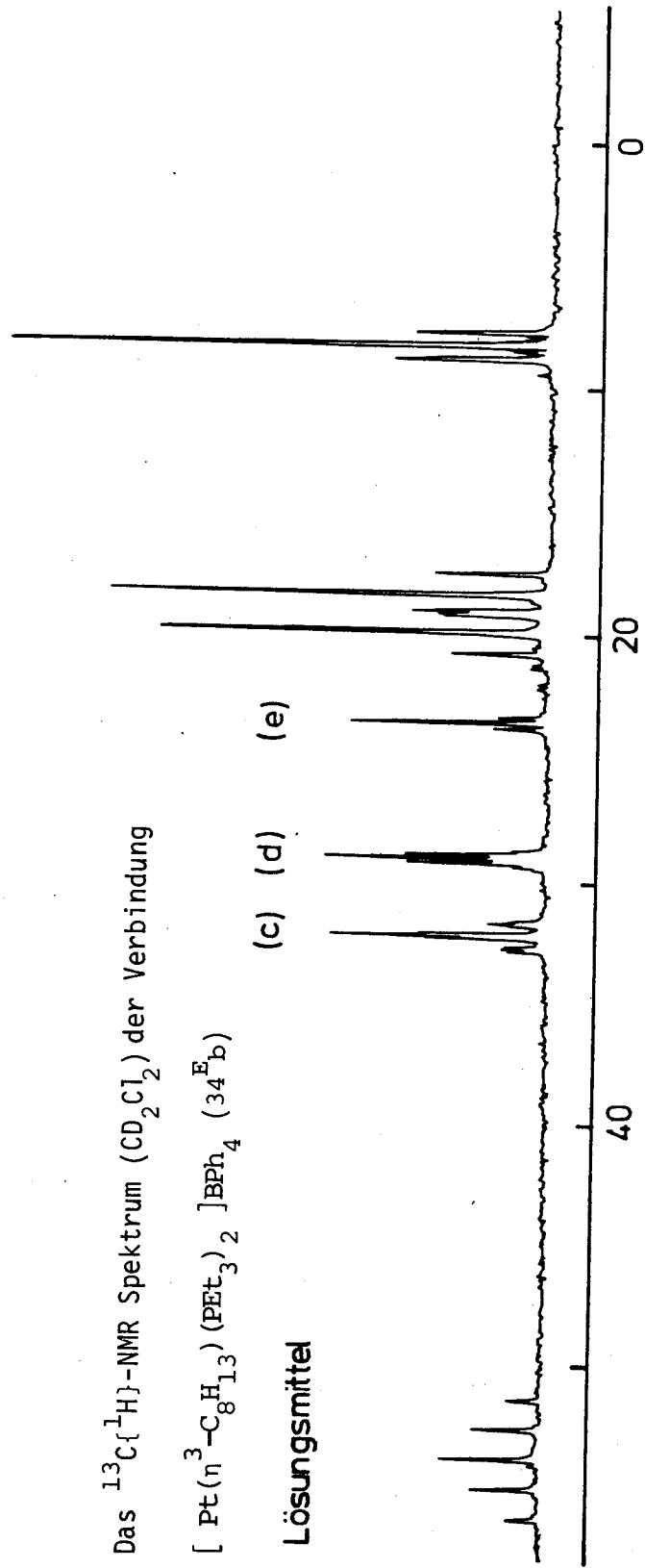


Die Charakterisierung von ( $34^E$ ) erfolgt mit Hilfe von  $^{31}P$ ,  $^{13}C$  und  $^1H$ -NMR Untersuchungen. Im  $^{31}P$ -NMR Spektrum sind die beiden P-Atome magnetisch äquivalent ( $CDCl_3$ :  $\delta=8.7$ ,  $^1J(P,Pt) = 3664\text{Hz}$ ), was mit der Struktur von ( $34^{E_a}$ ) nicht vereinbar ist, ausser es würde ein sehr schneller dynamischer Austauschprozess vorliegen. Die beiden vorgeschlagenen Strukturen können am besten anhand des  $^{13}C$ -NMR Spektrums unterschieden werden, erwartet man doch für ( $34^{E_a}$ ) 8 verschiedene Signale, da alle C-Atome magnetisch nicht äquivalent sind, im Gegensatz zu ( $34^{E_b}$ ), wo nur deren 5 Signale erwartet werden. Das  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Spektrum von ( $34^{E_b}$ ) ist in Abbildung 37 wiedergegeben. Die Zuordnung der einzelnen Resonanzen erfolgt aus analogen aus der Literatur bekannten Komplexen  $[Pt(COD)(\eta^1-C_8H_{13})]$  <sup>148</sup>,

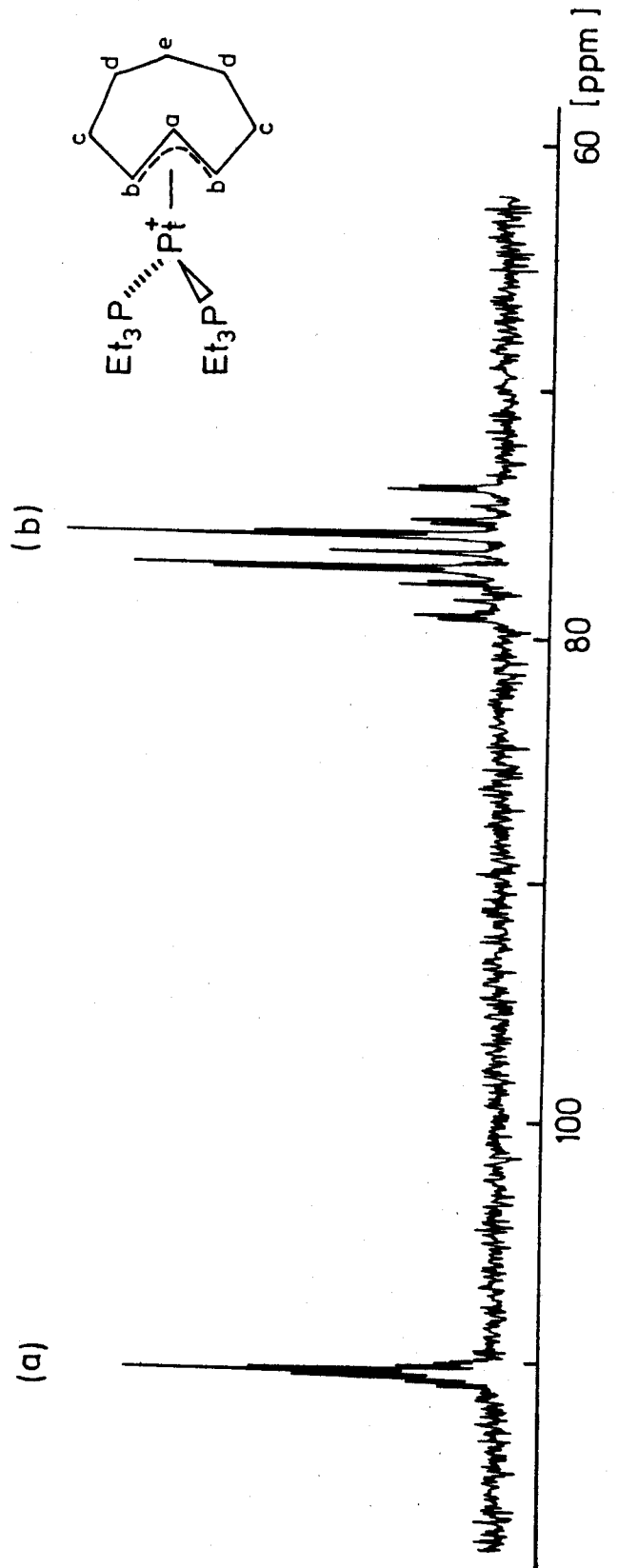
Abbildung 38 : Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Verbindung



Lösungsmittel

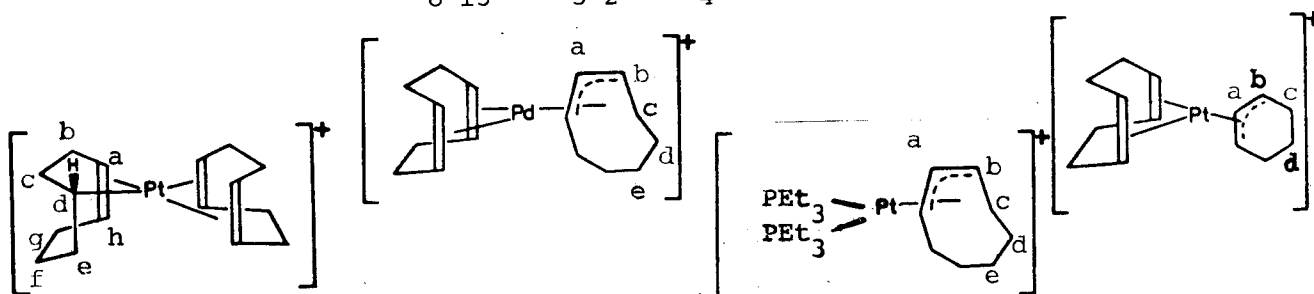


-138-



$[\text{Pd}(\text{COD})(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})]^+ 105$ ,  $[\text{Pt}(\text{COD})(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)]^+ 148$ . Die Charakterisierung dieser drei Verbindungen erfolgte ausschliesslich mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 31 zusammengestellt und können mit dem Einschleppungsprodukt verglichen ( $34^{\text{E}_b}$ ) verglichen werden.

Tabelle 31 : Vergleichende  $^{13}\text{C}$ -NMR Parameter zur Strukturbestimmung von  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{PET}_3)_2]\text{BPh}_4$  ( $34^{\text{E}_b}$ )

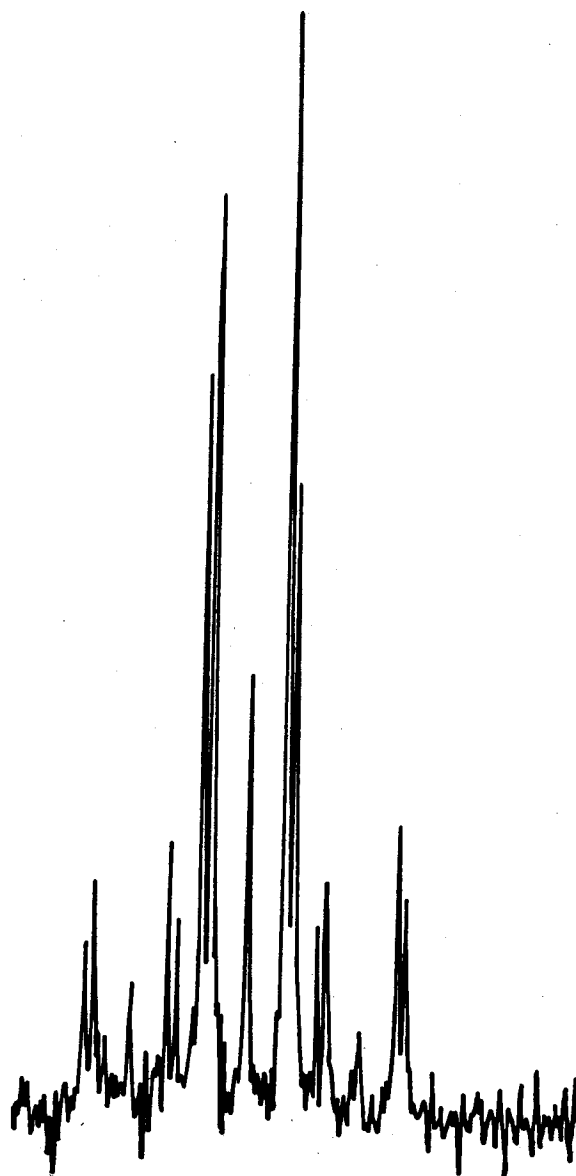
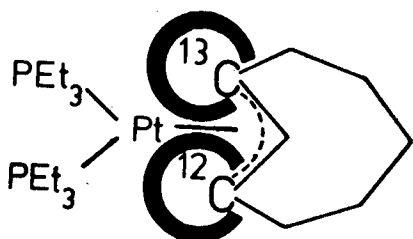


Lit. 148		105				148	
Lsm. $\text{CDCl}_3$		$\text{CDCl}_3$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$			$\text{CDCl}_3$	
$\delta$	$J(\text{C},\text{Pt})$	$\delta$	$\delta$	$J(\text{C},\text{Pt})$	$J(\text{C},\text{P})$	$\delta$	$J(\text{C},\text{Pt})$
a,h	110.7 157.2	a 117.6	a 110.7	14.7	3.7	a 111.9	46.4
	108.7 154.3	b 92.6	b 76.8	87.5	*	b 82.3	161
b,g	37.4 38	c 31.8	c 32.3	22.8	1.8	c 31.2	32
	32.8 ca.30	d 26.3	d 29.2	7.4	3.7	d 18.0	<5
c	41.2 56.6	e 22.5	e 23.6	11.0	-		
d	46.1 543		i 18.7	39.7	33.8		
e	24.2 43.9		k 8.0	25.0	-		
f	28.3 10		P-C <sub>(i)</sub> H <sub>2</sub> -C <sub>(k)</sub> H <sub>3</sub>				

\* im Text beschrieben

Das Signal  $\text{C}_b$  von  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{PET}_3)_2]^+$  ( $34^{\text{E}_b}$ ) (Abbildung 39) ist höherer Ordnung, da für das entsprechende  $^{13}\text{C}$ -Atom in Position b die beiden P-Atome magnetisch nicht mehr äquivalent sind.

Abbildung 39 : Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  
 $[\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{PEt}_3)_2]\text{BPh}_4$  ( $34^{\text{E}}\text{b}$ ): Die beiden äusseren  
 Allyl- $^{13}\text{C}$ -Signale



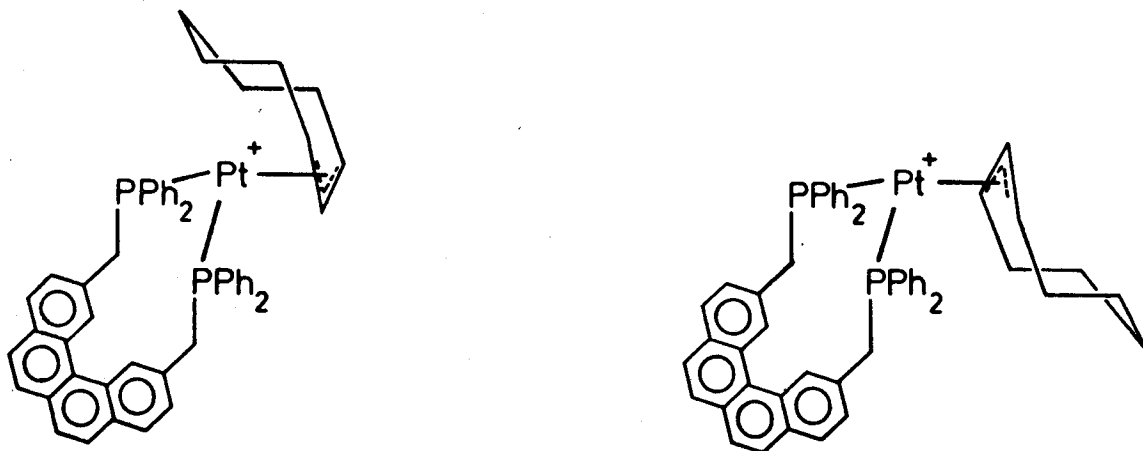
Mit Hilfe einer Computer Simulation <sup>47</sup> gelang es, die folgenden Kopplungskonstanten zu optimieren:  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 8.4\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{C}_b,\text{Pt}) = 88.3\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{C}_b,\text{P}_{cis}) = -1.2\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{C}_b,\text{P}_{trans}) = 29\text{Hz}$ . Die Simulation ist unabhängig vom Vorzeichen der Kopplung  $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ . Ein Isotopeneffekt ermöglicht somit, eine Kopplungskonstante zu berechnen, die wegen der scheinbaren magnetischen Äquivalenz der beiden Kopplungspartner nicht direkt aus dem Spektrum erhalten werden kann.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz) von ( $34^{\text{E}}\text{b}$ ) zeigt neben den Signalen von  $\text{PEt}_3$  ( $\delta = 0.98, 1.85$ ) und denjenigen von  $\text{BPh}_4^-$  Resonanzen im olefinischen und aliphatischen Bereich. Im olefinischen Bereich sind zwei

Signale beobachtbar im Verhältnis 1 : 2 , die den allylischen Protonen zugeordnet werden können:  $\delta(H_a) = 4.79$ ,  ${}^3J(H_a, H_b) = 8.1\text{Hz}$ ,  ${}^2J(H_a, \text{Pt}) = 52.3\text{Hz}$ ;  $\delta(H_b) = 4.40$  (breites Signal). Die Zuordnung der aliphatischen Resonanzen ( $\delta = 2.17, 1.59, 1.52$ ) zu den entsprechenden Protonen kann nicht gemacht werden, da erstens die Signale breit sind und zweitens die Integration im aliphatischen Bereich nicht zuverlässig ist. Es steht allerdings fest, dass die Protonen  $H_b$  neben der erwähnten Kopplung  ${}^3J(H_a, H_b)$  mit den Protonen von  $\delta = 2.17$  gekoppelt sind.

### 3.2. Die Einschleibungsreaktion ausgehend von $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PP})]\text{BF}_4$ ( $4^A$ )

Die Einschleibungsreaktion von Dienen ist ebenfalls mit der Verbindung  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PP})]\text{BF}_4$  ( $4^A$ ) in Aceton untersucht worden. Während das mit Norbornadien spontan gebildete Reaktionsprodukt einem dynamischen Austauschprozess unterworfen ist, der nicht weiter untersucht worden ist, erhält man mit Cycloocta-1,5-dien zwei Verbindungen ( $33^A$ ) und ( $34^A$ ) im Verhältnis 1 : 3 . Die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Produktverteilung, ist stark abhängig von der zugegebenen Menge an COD. Die Struktur der erhaltenen Produkte, es handelt sich vermutlich um Stereoisomeren, wird nur mit Hilfe der  ${}^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie (Tabelle 32) postuliert. Genauere Untersuchungen ( ${}^1\text{H}$ - ,  ${}^{13}\text{C}$ -NMR , Trennung der Isomeren) sind wegen der Komplexität des Systems nicht durchgeführt worden.



Die auffallend grossen Kopplungskonstanten  ${}^1J(\text{P}, \text{Pt})$  der beiden Verbindungen könnten auch  $\text{Pt}(0)$ -Verbindungen entsprechen. Erfahrungsgemäss <sup>137</sup> aber erscheinen die  $\text{Pt}(0)$ -Verbindungen bei wesentlich tieferem Feld, wie z.B.  $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{PP})]$  ( ${}^{31}\text{P}$ -NMR, Toluol mit  $d_6$ -Aceton-Kapillare:  $\delta = 22.4$ ,  ${}^1J(\text{P}, \text{Pt}) = 3627\text{Hz}$ ).

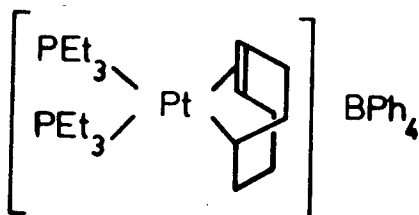
Tabelle 32 :  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter von Einschleibungsprodukten von Platin-Hydriden mit Cycloocta-1,5-dien (COD) in  $d_6$ -Aceton

Index	Substanz	$\delta$ (a)	$^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$	$\Delta^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$ bezüglich $(34^{\text{E}})$ (b)
$33^{\text{A}}$	$[\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{PP})]^+$	6.9	3936	264
$34^{\text{A}}$	$[\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{PP})]^+$	5.0	3932	260
$34^{\text{E}}$	$[\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{PEt}_3)_2]^+$	8.2	3672	-

- (a) bis jetzt gibt es noch keine vernünftigen Korrelationen zwischen den chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum bei analogen Metall-Komplexen mit verschiedenen Phosphin-Liganden.
- (b) Erfahrungsgemäss sind die Kopplungskonstanten  $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$  bei PP-Komplexen etwa  $100\div 300\text{Hz}$  grösser bei den analogen mit  $\text{PEt}_3$ , z.B. ist  $\Delta^1\text{J}(\text{P},\text{Pt}) = 262\text{Hz}$  für die Paare *trans*- $[\text{PtHCl}(\text{PP})]$  ( $1^{\text{A}}$ ) / *trans*- $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$  ( $1^{\text{E}}$ ).

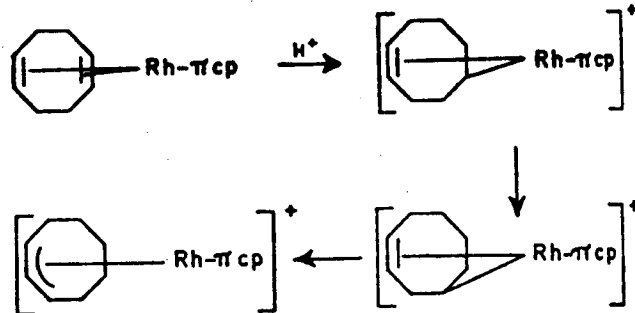
### 3.3. Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Einschleibung mit COD ist nicht klar, da man z.B. die von *Deeming* falsch angenommene Struktur ( $34^{\text{E}}_{\text{a}}$ ) als Zwischenprodukt bei der Einschleibung postulieren könnte.



Es gelingt allerdings nicht, die Verbindung  $[\text{Pt}(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{COD})]^+$ , die durch Protonierung von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  erhalten wird, in die entsprechende  $\eta^3$ -Allyl-Verbindung umzulagern. Dass dies möglich ist, wurde am Beispiel der Protonierung von  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{cp})]$  <sup>149</sup> gezeigt, wo sogar die einzelnen Isomerisierungsschritte beobachtet werden konnten.

Schema 16: Mechanismus der Protonierung von  $[Rh(COD)cp]$



Auf der andern Seite erhält man durch Protonierung von  $[Pd(COD)_2]$  direkt die entsprechende  $\eta^3$ -Allyl-Verbindung  $[Pd(COD)(\eta^3-C_8H_{13})]^+$ . Dieses unterschiedliche Verhalten der elektronisch gleichwertigen Komplexe  $[Pd(COD)_2]$  und  $[Pt(COD)_2]$  gegenüber Säuren ist nicht klar.

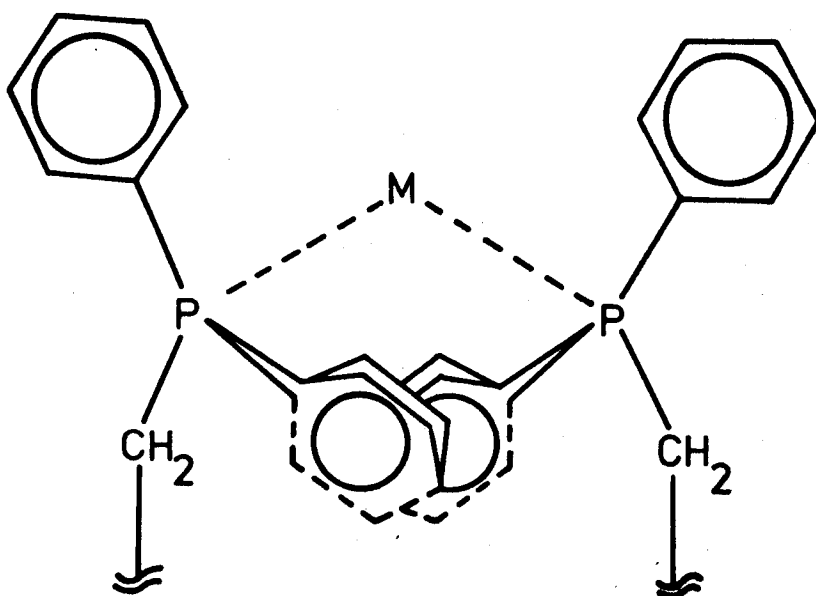
Da Platin-Hydrid-Verbindungen nur mit terminalen Olefinen vom Typ  $RHC=CH_2$  zu reagieren vermögen (vgl. Abschnitt 1.2.1.) sind vermutlich die beiden Doppelbindungen in COD nicht als isolierte Doppelbindungen aufzufassen, wenn sie in die Nähe des Platins kommen. Die erwähnten Überlegungen lassen nun vermuten, dass die Einschlebung von COD in Platin-Hydrid-Verbindungen nicht über die Verbindung  $[Pt(\eta^1-C_8H_{13})(PET_3)_2]BPh_4$  ( $34^E_a$ ) als Zwischenprodukt verlaufen muss. Ein mögliches Zwischenprodukt der Einschlebungsreaktion mit COD wäre die Verbindung  $[PtH(1,3-COD)(PET_3)_2]BPh_4$ , da es bekannt ist, dass Platin-Hydrid-Verbindungen mit konjugierten Dienen zu  $\eta^3$ -Allyl-Verbindungen reagieren<sup>25,134,150</sup>. Es ist klar, dass der erwähnte Reaktionsablauf sich durchaus in einem elektronisch angeregten Zustand abspielen kann.

#### 4. Sterische Betrachtungen von Komplexen mit dem bidentaten Liganden PP

##### 4.1. Einführung

Der zweizählige Ligand PP ist ursprünglich als massgeschneiderter Ligand zur Bildung von ausschliesslich *trans*-ständig koordinierten Komplexen entworfen worden <sup>8,9,40</sup>. Man leitete aus Modell-Betrachtungen ab, dass eine *cis*-Koordination unter Bildung einkerniger Metall-PP-Komplexe aus sterischen Gründen nicht möglich wäre, da sonst zwei der Phenylringe sich überlappen würden.

Abbildung 40: Ursprüngliche Modell-Vorstellung eines *cis*-ständig koordinierten Metall-PP-Komplexes <sup>32</sup>



Es zeigte sich jedoch, dass PP nicht so ein starrer Ligand ist, wie ursprünglich angenommen wurde. Vor allem das Durchschwingen des aromatischen Gerüsts machte den Liganden flexibler als erwartet. Im Verlaufe der Untersuchungen über die Reaktivität von Platin-PP-Komplexen sind jedoch verschiedentlich Komplexe aufgetaucht, die mit der *trans*-Geometrie nicht mehr vereinbar waren. Dieser Sachverhalt musste genauestens abgeklärt werden, da ja sonst die verwendeten Argumente bei mechanistischen Untersuchungen, wie z.B. der Einschleppungsreaktion <sup>125,126</sup> nicht mehr stichhaltig sind. Es gelang dann auch, von der Verbindung *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>) eine Kristallstruktur-Analyse durchzuführen, die den lange gehegten Verdacht, dass PP auch einkernige



*cis*-Komplexe zu bilden vermag, bestätigte.

#### 4.2. Die Kristallstruktur von *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>)<sup>37</sup>

Die Verbindung *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ](13<sup>A</sup>) ist in allen organischen Lösungsmitteln extrem schlecht löslich; es gelang jedoch gleichwohl, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub> Kristalle zu züchten<sup>137</sup>, die für eine Kristallstruktur-Untersuchung geeignet waren. Es wurde dabei allerdings ein Molekül CHCl<sub>3</sub> pro Molekül Metall-Komplex im Kristallgitter eingebaut. Die Koordinaten der endgültigen Atomlagen sind in Tabelle 33 zusammengestellt. Zwei perspektivische Ansichten der molekularen Struktur der Verbindung sind in den Abbildungen 41 und 42 dargestellt. In Tabelle 34 sind die wichtigsten Bindungslängen und Valenzwinkel zusammengestellt.

Das Molekül des Komplexes nimmt eine quadratisch planare *cis*-Konfiguration ein, wobei das Pt-Atom, die beiden Cl- und P-Atome praktisch in einer Ebene liegen. Die beste Ebene durch diese 5 Atome, die angenommene Koordinations-ebene, ist durch die folgende Gleichung (trikline Koordinaten) gegeben:  $5.61(6)x - 1.37(5)y - 12.01(1)z = -0.93(1)$ . Die Bindungslängen und Valenzwinkel sind, wie aus Tabelle 35 hervorgeht, vergleichbar mit ähnlichen in der Literatur beschriebenen Komplexen. Die beiden Pt-P Bindungslängen spannen allerdings einen recht grossen Winkel (P-Pt-P = 104.8(1)°) am Metall auf, der vermutlich aus sterischen Gründen vom PP-Gerüst bestimmt wird.

Es sind bereits eine Reihe von Kristallstrukturen von Metall-Komplexen mit dem zweizähligen Liganden PP durchgeführt worden, wobei die hier besprochene Struktur das erste Beispiel eines *cis*-Komplexes darstellt.

Eine genaue Untersuchung der Struktur von *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>) zeigt deutlich, dass die *cis*-Konfiguration erzwungen ist und das Benzo[c]phenanthren Gerüst sehr gespannt ist. Diese Tatsache ist aus den folgenden stark abweichenden Winkeln (Mittelwerte) gegenüber andern Metall-PP-Komplexen ableitbar:

C(1)-C(2)-C(19), C(12)-C(11)-C(20) : 125.1°

P(1)-C(19)-C(2), P(2)-C(20)-C(11) : 119.6°

Pt-P(1)-C(27), Pt-P(2)-C(33) : 124.8°

Tabelle 33: Die Koordinaten der Atomlagen (trikline Koordinaten) ohne H-Atome der Verbindung *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>)  
x 10<sup>4</sup>Å, in Klammern die entsprechenden Standardabweichungen

Atom	x	y	z	
Pt	3029(0)	1250(0)	2082(0)	
Cl(1)	1975(2)	140(0)	1709(1)	
Cl(2)	4216(2)	-753(2)	2794(1)	
P(1)	4222(2)	1997(2)	2541(1)	
P(2)	1862(2)	2981(2)	1269(1)	
C(1)	1772(8)	1840(7)	4061(4)	
C(2)	3042(8)	1135(7)	4165(4)	
C(3)	3268(8)	140(8)	4848(5)	
C(4)	2235(8)	-6(8)	5436(5)	
C(5)	-164(9)	700(8)	6015(5)	
C(6)	-1390(9)	1464(8)	5948(5)	
C(7)	-3077(9)	3045(9)	5153(5)	
C(8)	-3457(9)	3772(9)	4480(5)	
C(9)	-2899(9)	4435(9)	3016(5)	
C(10)	-2068(8)	4322(8)	2298(5)	
C(11)	-735(8)	3467(7)	2289(4)	
C(12)	-306(8)	2823(7)	2990(4)	
C(13)	636(7)	1659(7)	4626(4)	
C(14)	928(8)	763(8)	5354(5)	
C(15)	-1152(8)	2983(7)	3756(4)	
C(16)	-2509(8)	3751(8)	3735(5)	
C(17)	-724(8)	2324(7)	4508(4)	
C(18)	-1751(8)	2293(8)	5207(5)	
C(19)	4262(8)	1329(8)	3618(5)	
C(20)	70(8)	3249(8)	1478(4)	
C	1922(14)	2940(12)	5988(8)	
Cl(3)	2134(5)	2038(4)	6865(2)	
Cl(4)	3335(5)	3185(5)	5410(3)	Lösungsmittel-Molekül
Cl(5)	564(5)	4232(5)	5969(4)	
C(21)	5966(4)	1407(11)	2082(4)	
C(22)	6380(5)	754(8)	1453(3)	
C(23)	7719(5)	279(6)	1127(3)	
C(24)	8644(4)	458(11)	1431(4)	Ph(1)
C(25)	8230(5)	1111(8)	2061(3)	
C(26)	6891(5)	1585(6)	2386(3)	
C(27)	3919(6)	3703(4)	2454(3)	
C(28)	4492(5)	4361(6)	1762(3)	
C(29)	4370(6)	5632(5)	1713(3)	
C(30)	3674(6)	6244(4)	2356(3)	Ph(2)
C(31)	3101(5)	5585(6)	3049(3)	
C(32)	3224(6)	4315(5)	3097(3)	

C(33)	1853(6)	4623(4)	1108(3)	
C(34)	2381(6)	5205(6)	365(3)	
C(35)	2278(6)	6491(5)	230(3)	
C(36)	1645(6)	7195(4)	837(3)	Ph(3)
C(37)	1117(6)	6613(6)	1580(3)	
C(38)	1220(6)	5327(5)	1715(3)	
C(39)	2416(5)	2635(5)	260(2)	
C(40)	3765(5)	2017(5)	16(3)	
C(41)	4250(4)	1814(5)	-764(3)	Ph(4)
C(42)	3388(5)	2227(5)	-1299(2)	
C(43)	2039(5)	2844(5)	-1055(3)	
C(44)	1553(4)	3048(5)	-276(3)	

Parameter der Phenyl-Gruppen <sup>a)</sup>

	x	y	z			
Ph(1)	7305(4)	932(3)	1757(2)	180.0(4)	-63.1(2)	-5.6(4)
Ph(2)	3797(3)	4973(4)	2405(2)	180.7(2)	-4.9(2)	-57.3(2)
Ph(3)	1749(4)	5909(4)	972(2)	179.4(2)	2.9(2)	-60.5(2)
Ph(4)	2902(4)	2431(3)	-520(2)	82.6(2)	-0.2(2)	89.0(2)

a) Die einzelnen Koordinaten x, y und z ( $\times 10^4 \text{ \AA}$ ) beschreiben die Lagen der Zentren der Phenylringe, und die angegebenen Winkel (in  $^\circ$ ) beschreiben Rotationen um ein internes Koordinatensystem <sup>12)</sup>.

Tabelle 34 : Auswahl von Bindungslängen und Valenzwinkeln von *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>)

Pt-P(1)	2.253(3) <sup>Å</sup>	P(1)-Pt-P(2)	104.8(1) <sup>°</sup>
Pt-P(2)	2.256(2)	P(1)-Pt-Cl(1)	170.8(1)
Pt-Cl(1)	2.358(3)	P(1)-Pt-Cl(2)	83.7(1)
Pt-Cl(2)	2.347(2)	P(2)-Pt-Cl(1)	84.4(1)
P(1)-C(19)	1.855(8)	P(2)-Pt-Cl(2)	170.4(1)
P(1)-C(21)	1.827(4)	Cl(1)-Pt-Cl(2)	87.1(1)
P(1)-C(27)	1.821(6)	Pt-P(1)-C(19)	111.6(4)
P(2)-C(20)	1.852(9)	Pt-P(1)-C(21)	110.8(4)
P(2)-C(33)	1.826(6)	Pt-P(1)-C(27)	124.3(2)
P(2)-C(39)	1.830(5)	C(19)-P(1)-C(21)	102.8(3)
C(2)-C(19)	1.505(11)	C(19)-P(1)-C(27)	103.3(4)
C(11)-C(20)	1.506(10)	C(21)-P(1)-C(27)	111.0(3)
		Pt-P(2)-C(20)	113.7(2)
C-Cl(3)	1.676(13)	Pt-P(2)-C(33)	125.2(3)
C-Cl(4)	1.703(16)	Pt-P(2)-C(39)	107.4(2)
C-Cl(5)	1.649(12)	C(20)-P(2)-C(33)	101.8(4)
		C(20)-P(2)-C(39)	103.7(4)
		C(33)-P(2)-C(39)	102.7(3)
		C(2)-C(19)-P(1)	119.1(7)
		C(11)-C(20)-P(2)	120.0(7)
		Cl(3)-C-Cl(4)	112.1(9)
		Cl(3)-C-Cl(5)	113.2(8)
		Cl(4)-C-Cl(5)	116.2(8)

Abbildung 41 : Die Kristallstruktur von *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>)

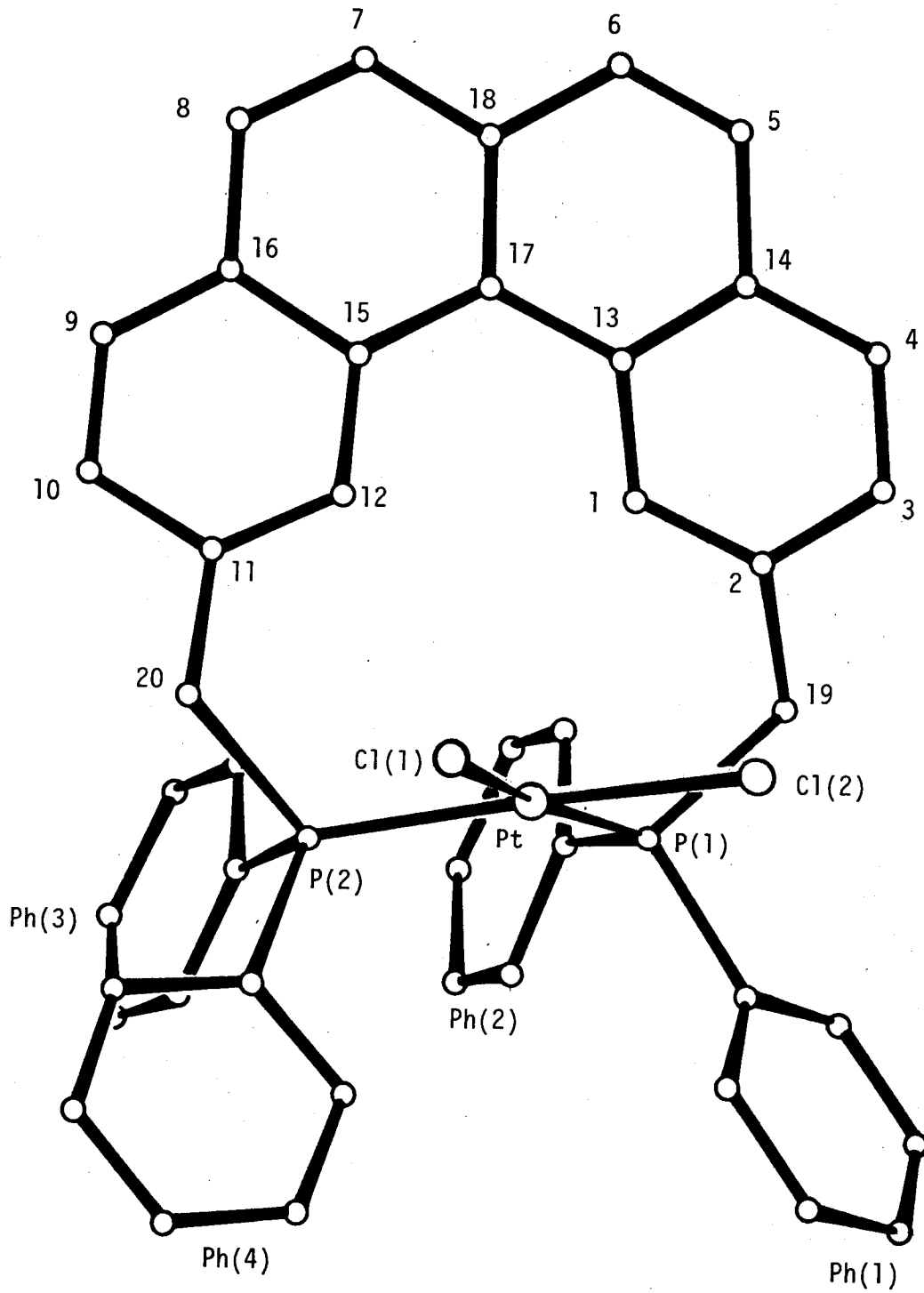


Abbildung 42 : Die Kristallstruktur von *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>)

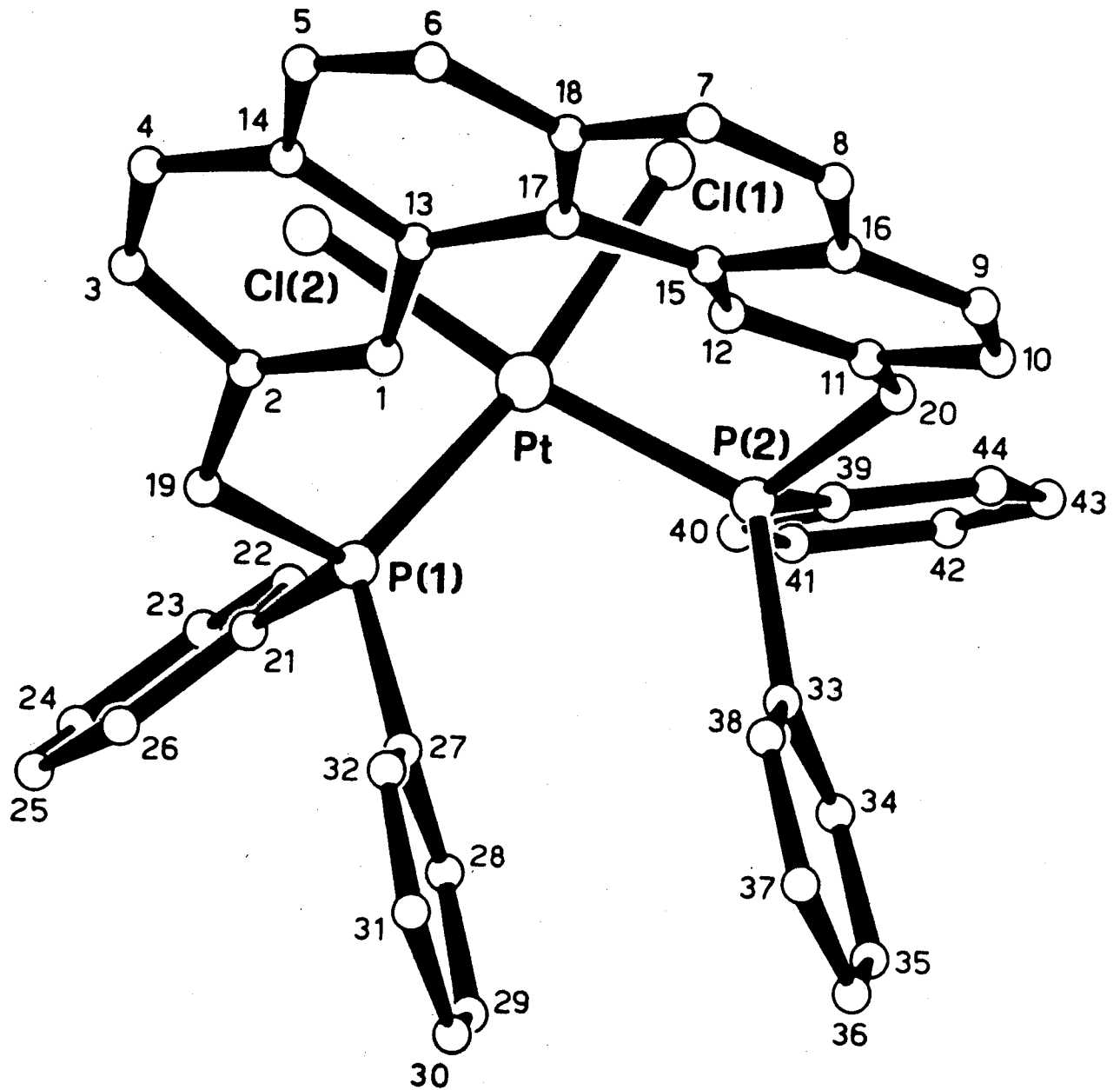
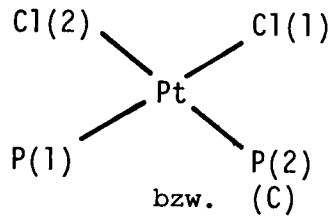


Tabelle 35 : Vergleichende Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von kristallografisch untersuchten zu *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>) ähnlichen Verbindungen



		<u>Lit.</u>
<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (PP) ]	A	127
<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	B	128
<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	C	130
<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> {(t-But) <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P(t-But) <sub>2</sub> } ]	D	138
<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> )(PF <sub>3</sub> ) ]	E	139
<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ){P(OPh) <sub>3</sub> } ]	F	144
<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> ) ]	G	151
<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (CO)(PEt <sub>3</sub> ) ]	H	152
<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (CNET)(PEt <sub>2</sub> Ph) ]	I	153

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Pt-P(1)	2.256	2.256	2.240	2.262	2.272	2.182	2.282	2.265	2.244
Pt-P(2)*	2.262	2.239	2.231	2.265	2.214	2.269	<u>1.858</u>	<u>1.855</u>	<u>1.83</u>
Pt-Cl(1)	2.359	2.388	2.332	2.274	2.357	2.344	2.343	2.368	2.314
Pt-Cl(2)	2.347	2.364	2.355	2.365	2.305	2.355	2.276	2.296	2.390
P(1)-Pt-P(2)*	104.8	96.2	97	89.42	101.3	97.9	<u>94.6</u>	<u>94.7</u>	<u>95.2</u>
P(1)-Pt-Cl(1)	170.7	174.5		178.27	175.6	172.3	178.3	177.0	176.3
P(1)-Pt-Cl(2)	83.8	91.3	85	91.98	86.2	88.6	90.1	87.9	87.2
P(2)*-Pt-Cl(1)	84.4	85.1	91	92.3	83.1	86.7	<u>86.8</u>	<u>88.4</u>	<u>86.5</u>
P(2)*-Pt-Cl(2)	170.3	171.1		178.57	172.4	171.6	<u>173.5</u>	<u>176.9</u>	<u>177.2</u>
Cl(1)-Pt-Cl(2)	86.9	87.7	88	86.29	89.4	87.4	88.4	89.0	91.2

\* Anstatt "P"-Ligand "C"-Ligand , P(2) wird ersetzt durch C; die entsprechenden Werte sind unterstrichen.

Die Verbindung scheint aber durch eine *trans*-annulare Wechselwirkung von zwei Phenyl-Gruppen (Ph(2) und Ph(3)) mit Abständen von C...C und C...H Wechselwirkungen zwischen 3.2 und 3.3Å stabilisiert zu sein, wie sie z.B. bei Cyclophanen beobachtet werden kann<sup>154,155</sup>. Um abzuklären, wie entscheidend diese *trans*-annulare Wechselwirkung für die Stabilität der Verbindung *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>) ist, sind Untersuchungen zur Herstellung der entsprechenden Verbindungen mit "Me-PP" , bzw. "Et-PP" im Gange<sup>156</sup>.

Wie bereits erwähnt, sind eine Reihe von Kristallstrukturen von Metall-Komplexen mit dem zweizähligen Liganden PP durchgeführt worden. Die untersuchten Metall-Komplexe können dabei in zwei Gruppen eingeteilt werden, die erste mit den Verbindungen mit einem P-M-P Winkel von ungefähr 180° und die zweite mit denjenigen Komplexen mit einem P-M-P Winkel kleiner als 150°.

Das PP-Gerüst in allen Komplexen der ersten Gruppe hat praktisch überall die gleiche Konformation:

		<u>Lit.</u>
<i>trans</i> -[ PdCl <sub>2</sub> (PP) ]	P-Pd-P = 175.7°	40
<i>trans</i> -[ RhCl(CO)(PP) ]	P-Rh-P = 174.7	40
[ AuCl(PP) ]	P-Au-P = 175.7	157
[ IrCl <sub>3</sub> (CO)(PP) ]	P-Ir-P = 170.7	37
[ RuCl(CO)(NO)(PP) ]	P-Ru-P = 167.4	158
<i>trans</i> -[ PtHCl(PP) ]	P-Pt-P = 176.2	37

Diese Konformation ist dadurch gekennzeichnet, dass die Methylen-Phosphor Bindungen C(19)-P(1) und C(20)-P(2) "parallel" zu einander verlaufen, mit den Torsionswinkeln C(1)-C(2)-C(19)-P(1), C(2)-C(19)-P(1)-M, C(12)-C(11)-C(20)-P(2) und C(11)-C(20)-P(2)-M in den Bereichen von etwa 85, -70, -45 und 70°.

Bei der andern Gruppe von Verbindungen sind die entsprechenden Bindungen C(19)-P(1) und C(20)-P(2) "antiparallel" zu einander angeordnet:

[ AuCl(PP) ]	P-Cu-P = 131.9°	157
[ AgCl(PP) ]	P-Ag-P = 140.8	157
[ HgCl <sub>2</sub> (PP) ]	P-Hg-P = 125.6	159

Die erwähnten Torsionswinkel betragen in der zweiten Gruppe etwa 85, -60, 50 und -75°.

Es muss betont werden, dass in beiden Konformationen die Orientierung der Phenyl-Gruppen je nach vorhandenem Platz verschieden angeordnet sein können. Betrachtet man die Moleküle entlang der P(1)...P(2) Richtung, so sind die

Phenyl-Gruppen des ersten Typs praktisch ekliptisch angeordnet (Abbildung 5) mit sehr kleinen Diederwinkeln C(19)-P(1)...P(2)-C(20), während für den zweiten Typ die Phenyl-Gruppen gestaffelt erscheinen mit Diederwinkeln im Bereich von etwa 70°.

Die Konformation des PP-Gerüsts von *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>) mit P-Pt-P = 104.8(1)° ist von beiden beschriebenen Typen verschieden. Sie ist dadurch charakterisiert, dass die beiden Methylen-Phosphor-Bindungen in entgegengesetzte Richtungen zeigen trotz einem sehr kleinen Diederwinkel (11.1(6)°) und die Phenyl-Gruppen praktisch ekliptisch angeordnet sind. Die Torsionswinkel C(1)-C(2)-C(19)-P(1), C(2)-C(19)-P(1)-M, C(12)-C(11)-C(20)-P(2) und C(11)-C(20)-P(2)-M haben Werte von -28.9(13), -37.3(7), -39.8(13) und 59.2(7)°.

Wie alle Metall-PP-Komplexe ist das Molekül von (13<sup>A</sup>) chiral, was sich im Kristallgitter dadurch ausdrückt, dass man die racemische Form erhält, wobei die beiden Konfigurationen punktsymmetrisch angeordnet sind.

#### 4.3. <sup>1</sup>H-NMR Untersuchungen von *cis*-Metall-PP-Komplexen

Die in der Kristallstruktur von *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>) erkannte *trans*-annulare Wechselwirkung von zwei Phenylringen erweckte das Interesse abzuklären, wie weit diese Wechselwirkung ebenfalls in Lösung noch vorhanden ist. Am Beispiel der Cyclophane wusste man, dass die *trans*-annulare Wechselwirkung im <sup>1</sup>H-NMR durch eine Verschiebung der betroffenen aromatischen Signale nach höherem Feld erkannt werden kann<sup>155</sup>, die durch magnetische Anisotropie-Effekte von den gegenüberliegenden Phenylringen und der Rehybridisierung von aromatischen C-Atomen verursacht werden.

Mit einer systematischen 360MHz <sup>1</sup>H-NMR Untersuchung und den dazugehörigen homonuklearen Entkopplungsexperimenten der Verbindungen *cis*-,*trans*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>) und (12<sup>A</sup>), *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (14<sup>C</sup>), *cis*-,*trans*-[ PtH(PPh<sub>3</sub>)(PP) ]<sup>+</sup> (11<sup>A</sup>) und (10<sup>A</sup>) und [ PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ]<sup>+</sup> (4<sup>C</sup>) (90MHz) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelang es, mehr oder weniger vollständig die aromatischen Signale im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der erwähnten Komplexe zu interpretieren. Die aromatische Region des <sup>1</sup>H-NMR Spektrums von (12<sup>A</sup>) und (13<sup>A</sup>) sind in den Abbildungen 43 und 44 dargestellt. Die erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR Parameter sind in den Tabellen 36 und 37 zusammengestellt. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte grösstenteils aus den notwendigen Entkopplungsexperimenten.



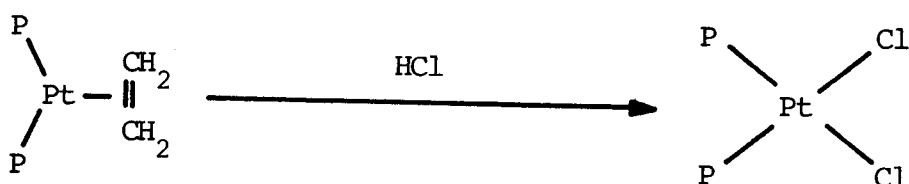
Aus der durchgeführten  $^1\text{H}$ -NMR Untersuchung können somit die folgenden wichtigen Schlüsse gezogen werden: Die im Kristall beobachtete *trans*-annulare Wechselwirkung ist ebenfalls in Lösung vorhanden und im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum durch eine Verschiebung nach höherem Feld erkennbar. Die Resonanzen der ungestörten Phenyl-Gruppen sind in der Reihenfolge ( $\delta\text{H}_{ortho} > \delta\text{H}_{para} > \delta\text{H}_{meta}$ ) angeordnet. Die chemischen Verschiebungsänderungen für die Phenyl-Gruppen mit *trans*-annularer Wechselwirkung ( $\delta\text{H}_{para} > \delta\text{H}_{ortho} > \delta\text{H}_{meta}$ ) wirken sich vor allem auf die *ortho*- und *meta* Protonen aus.

So können im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PP)] (13<sup>A</sup>) zwei verschiedene Typen von Phenyl-Gruppen unterschieden werden, wobei das aromatische Benzo[c]-phenanthren-Gerüst in ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System für die Protonen H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>, und ein A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>-System für die Protonen H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub> unterteilt werden kann.

Bei der Verbindung *cis*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)(PP)]<sup>+</sup> (11<sup>A</sup>) (Abbildung 45) wird die scheinbare Symmetrie klar gestört, so dass es keine magnetisch äquivalenten Protonen im aromatischen Gerüst mehr gibt. Man erhält somit für die Protonen H<sub>3</sub> ÷ H<sub>10</sub> je zwei AB- und AM-Systeme. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen mit denjenigen von *trans*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)(PP)]<sup>+</sup> (10<sup>A</sup>), so kann man vermuten, dass sich die eine Seite des Benzo[c]phenanthren-Gerüsts relativ "normal" verhält, was sich in ähnlichen chemischen Verschiebungen für beide Komplexe ausdrückt, während die andere Seite extrem gespannt sein muss und man demzufolge grosse Verschiebungsänderungen beobachten kann. Dies ist am besten aus den "low-field" Protonen H<sub>1,12</sub> und den Benzylprotonen H<sub>19,20</sub> erkennbar. Die Benzylprotonen der zum Hydrid *trans*-ständigen Benzylgruppe erscheinen bei extrem hohem Feld (3.09, 1.79ppm).

Die einzelnen Phenyl-Gruppen der Verbindung [PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (4<sup>C</sup>) sind im 90MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum nicht von einander unterscheidbar, während bei der Verbindung *trans*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)(PP)]<sup>+</sup> (10<sup>A</sup>) von den 7 vorhandenen Phenyl-Gruppen deren zwei sich von den andern ebenfalls durch eine Verschiebung nach höherem Feld unterscheiden. In der Verbindung *cis*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)(PP)]<sup>+</sup> (11<sup>A</sup>) erwartet man vier verschiedene Phenyl-Gruppen (3 von PPh<sub>3</sub>, 2 in *trans*-annularer Wechselwirkung, 2 aus Symmetriegründen verschiedene Phenyl-Gruppen). Die aromatische Region des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums von (11<sup>A</sup>) wird demzufolge so kompliziert, dass die einzelnen Zuordnungen nicht mehr vollständig durchgeführt werden konnten. Modellbetrachtungen an *trans*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)(PP)]<sup>+</sup> (10<sup>A</sup>) zeigen, dass extrem sterische Wechselwirkungen zwischen den Phenyl-Gruppen

in dieser Verbindung vorhanden sind, und dass wie vom  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum vorausgesagt, ebenfalls die Möglichkeit *trans*-annularer Wechselwirkungen besteht. Die sterische Interaktion der Phenylringe mag der Grund sein, dass die Verbindung *trans*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)(PP)]<sup>+</sup> (10<sup>A</sup>) "freiwillig" in die entsprechende *cis*-Verbindung isomerisiert, hat man doch früher angenommen, dass die *cis*-Konfiguration von Metall-PP-Komplexen, wenn schon möglich, nur dann eintritt, wenn die Konfiguration erzwungen wird, wie z.B bei der Reaktion:



**Tabelle 36 :**  $^1\text{H-NMR}$  Parameter der Verbindungen *trans*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (12<sup>A</sup>), *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>)

und *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (14<sup>C</sup>) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

(die für die Bezeichnung der H-Atome verwendeten Indizes entsprechen denjenigen in den Kristallstrukturen verwendeten Indizes für die dazugehörigen C-Atome.)

	<i>trans</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (PP) ] (12 <sup>A</sup> )	<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (PP) ] (13 <sup>A</sup> )	<i>cis</i> -[ PtCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (14 <sup>C</sup> )
$\delta(\text{H}_{1,12})$	10.47	10.30	
$J(\text{H}_{3,10}, \text{H}_{4,9})$	8Hz	8Hz	
$\delta(\text{H}_{3,10})$	6.98	7.28	
$\delta(\text{H}_{4,9})$	7.86	7.97	
$\delta(\text{H}_{5,6,7,8})$	7.92, 7.87	7.97, 7.92	
$J(\text{H}_{5,8}, \text{H}_{6,7})$	9Hz	8Hz	
<b>Aromatischer Bereich (ohne H<sub>1,12</sub>)</b>	7.95 ÷ 6.93	8.09 ÷ 6.56	7.53 ÷ 7.16
	$\delta\text{Ph}_{ortho}$ 7.61 $\delta\text{Ph}_{meta}$ 7.37 $\delta\text{Ph}_{para}$ 7.46	$\delta\text{Ph}_{ortho}$ 8.02 $\delta\text{Ph}_{meta}$ 7.58 $\delta\text{Ph}_{para}$ 7.54	$\delta\text{Ph}_{ortho}$ 7.48 $\delta\text{Ph}_{meta}$ 7.21 $\delta\text{Ph}_{para}$ 7.37
	$J_{o,m}$ = 7Hz $J_{o,p}$ = 12Hz $J_{m,p}$ = 7Hz	$J_{o,p}$ = 11Hz	$J_{o,m}$ = 6Hz $J_{o,p}$ = 11Hz $J_{m,p}$ = 7.5Hz
	<u>4Ph</u>	<u>2Ph</u>	<u>6Ph</u>
		<u>2Ph</u>	
		5.09, 3.65 $^3J(\text{H}, \text{Pt}) = 49\text{Hz}$ $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13\text{Hz}; ^2J(\text{H}, \text{P}) = 19\text{Hz}$	
$\delta(\text{H}_{19,20})$	4.34		

Tabelle 37 :  $^1\text{H-NMR}$  Parameter (Aromatischer Bereich) der Verbindungen *trans*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(10<sup>A</sup>), *cis*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(11<sup>A</sup>) und [PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(4<sup>C</sup>)

	<i>trans</i> -[PtH(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (10 <sup>A</sup> )	<i>cis</i> -[PtH(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (11 <sup>A</sup> )	[PtH(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (4 <sup>C</sup> )
$\delta(\text{H}_{1,12})$	9.66	10.70, 9.52	
$\delta(\text{H}_{3,10})$	6.99	6.78, 6.48	
$\delta(\text{H}_{4,9})$	8.03	7.73, 7.70	
$J(\text{H}_{3,10}, \text{H}_{4,9})$	8Hz	8Hz	
$\delta(\text{H}_{5,6,7,8})$	8.02, 7.94	8.10, 8.05, 7.99, 7.88	
$J(\text{H}_{5,8}, \text{H}_{6,7})$	8Hz	8Hz, 9Hz	
Aromatischer Bereich (ohne H <sub>1,12</sub> )	8.13 ÷ 6.91	8.14 ÷ 6.46	7.50 ÷ 6.99
	$\delta\text{Ph}_{ortho}$ $\delta\text{Ph}_{meta}$ $\delta\text{Ph}_{para}$	$\delta\text{Ph}_{ortho}$ $\delta\text{Ph}_{meta}$ $\delta\text{Ph}_{para}$	$\delta\text{Ph}_{ortho}$ $\delta\text{Ph}_{meta}$ $\delta\text{Ph}_{para}$
	5Ph 7.46 7.27 7.40	3Ph 7.37 7.15 7.27	9Ph 7.32? 7.07 7.27?
	2Ph 7.03 6.96 7.31	2 Ph 6.94 6.84 7.06	
		1Ph 7.05?	
		1Ph	
$\delta(\text{H}_{19,20})$	3.94(4H)	3.80(2H), 3.09(1H), 1.79(1H)	
	$ ^2(\text{H,P}) + ^4\text{J}(\text{H,P})  = 8\text{Hz}$	$^2\text{J}(\text{H,P}) = 13\text{Hz}$ , 18Hz	
	$^3\text{J}(\text{H,Pt}) = 43\text{Hz}$	$^2\text{J}(\text{H,H}) = 8\text{Hz}$	

Abbildung 43 : Das 360MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (Aromatische Region) von *trans*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (12<sup>A</sup>)

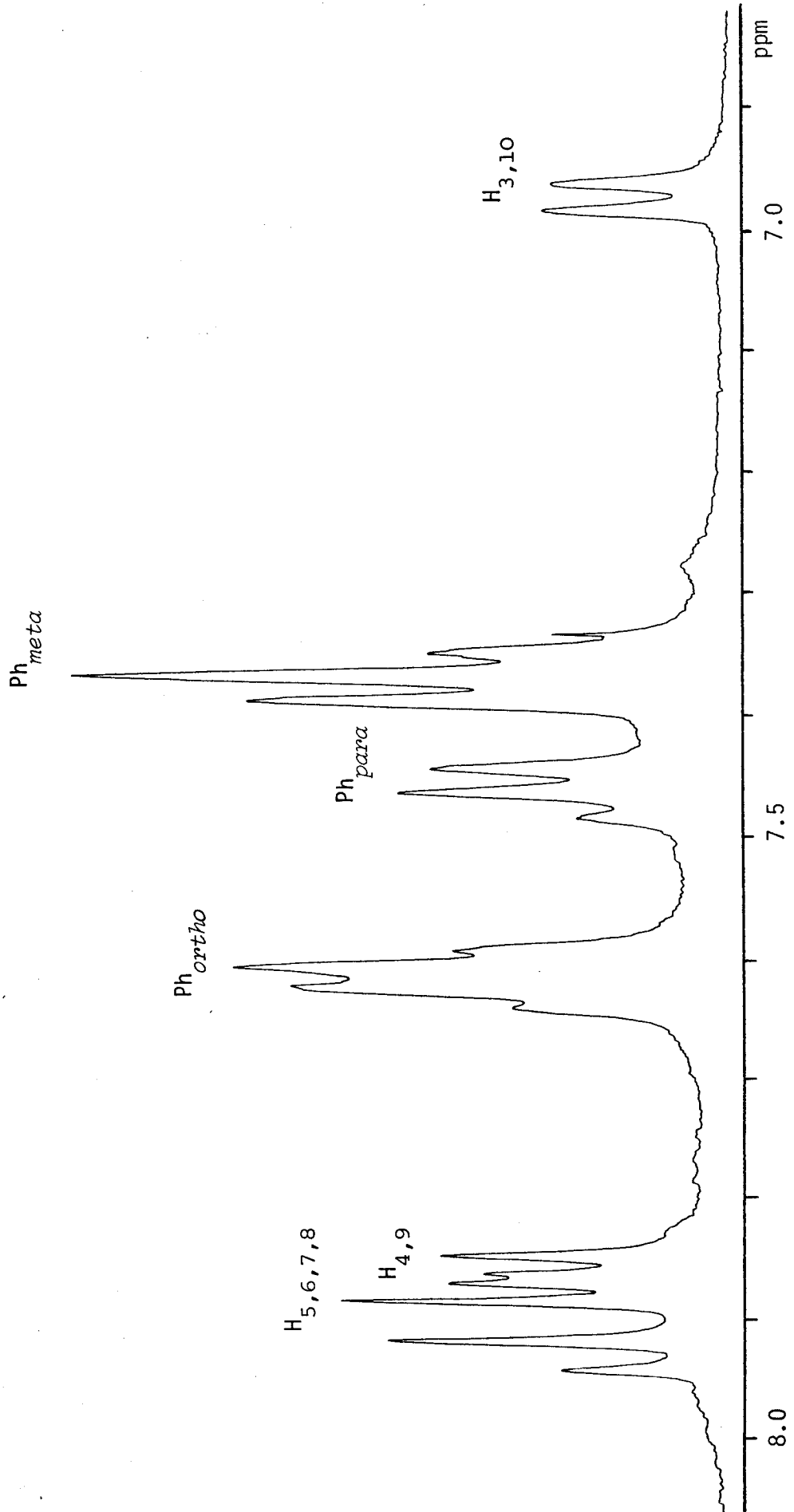


Abbildung 44 : Das 360MHz <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (Aromatische Region) von *cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>)

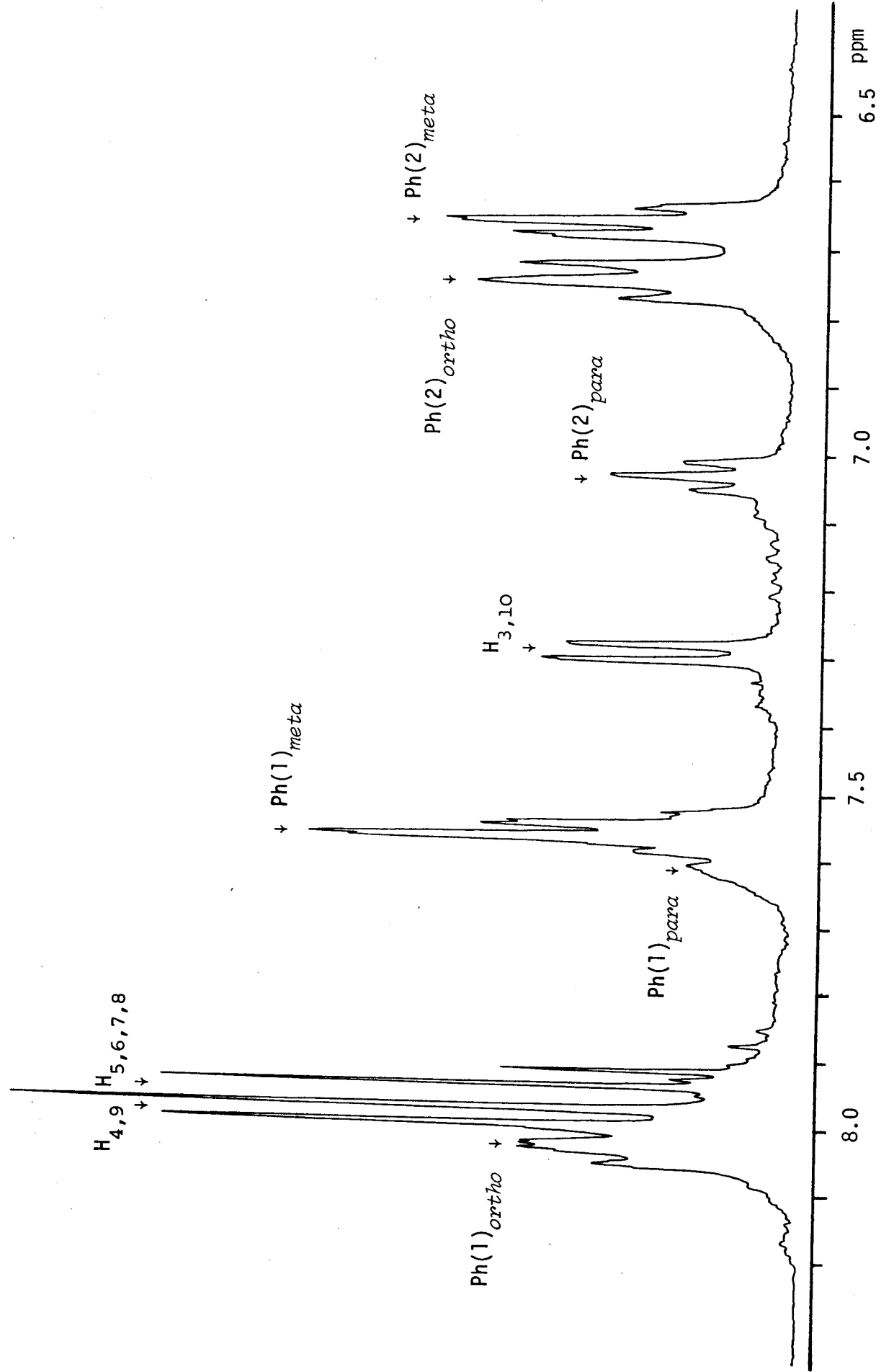
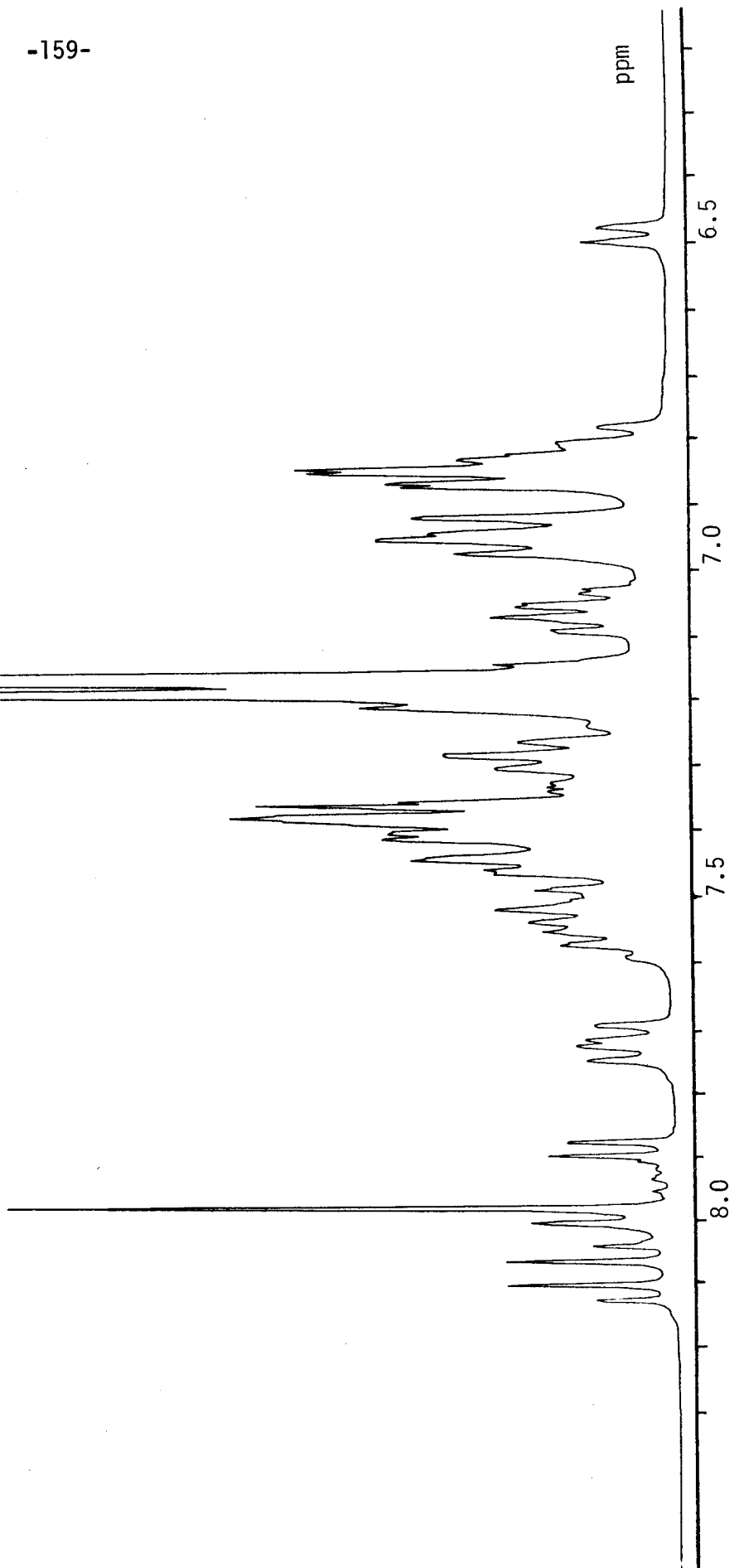


Abbildung 45 : Das 360MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (Aromatische Region)  
von *cis*-[PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (13<sup>A</sup>)

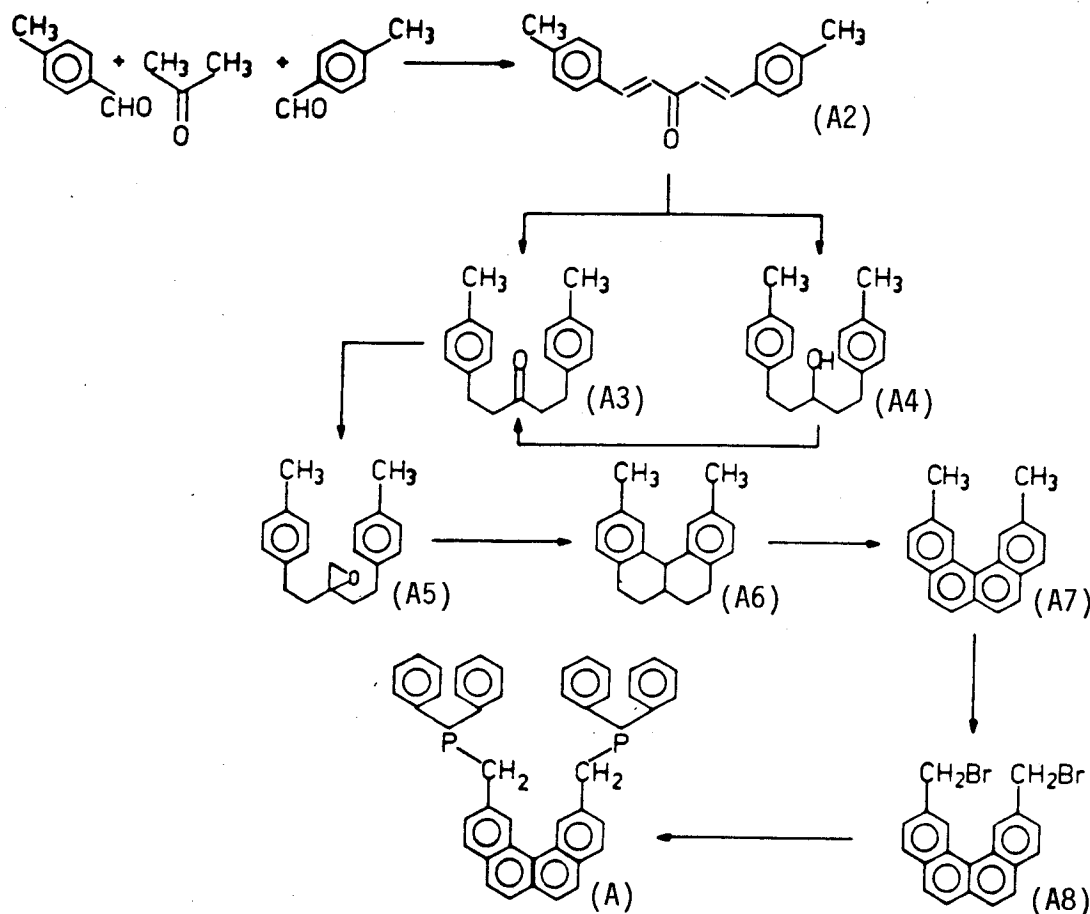


TEIL III EXPERIMENTELLER TEIL

1. DIE VERBESSERTE PP-SYNTHESE

Die Synthese von 2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren (PP) <sup>8</sup> verläuft nach folgendem Schema:

Schema 17 : Der Reaktionsweg der PP-Synthese



Die unter <sup>8</sup> beschriebene Synthese von PP hat im wesentlichen drei schwache Punkte:

- 1.) (A2)→(A3) : Falls es gelingt, Di-p-methylbenzyliden-aceton (A2) selektiv zum Keton (A3) zu hydrieren, kann man sich einen Syntheseschritt ersparen, die Oxidation von 1,5-Di-(p-tolyl)-pentan-3-ol (A4) zum entsprechenden Keton (A3).

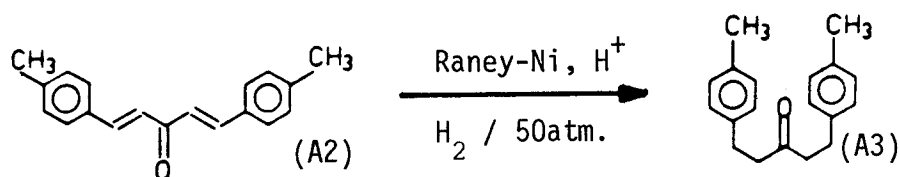


- 2.) (A6)→(A7) : Die Aromatisierung von 2,11-Dimethyl-5,6,6a,7,8,12b-hexahydrobenzo[c]phenanthren (A6) mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinon (DDQ) liefert sehr unterschiedliche und z.T. sehr geringe Ausbeuten.
- 3.) (A8)→(A) : Die letzte Stufe vom 2.11-Bis(bromomethyl)benzo[c]phenanthren (A8) zum PP (A) verläuft mit unterschiedlichen, mittleren Ausbeuten.

Die Totalsynthese von PP ist somit wegen der Bedeutung dieses Liganden neu überarbeitet und verbessert worden <sup>168</sup>. Diese Arbeiten wurden im Rahmen einer Gruppenarbeit durchgeführt, um die erwähnten schwachen Punkte der Synthese möglichst rasch auszumerzen. Im weiteren musste der Massstab der Synthese um die zehnfache Menge vergrössert werden. Die totale Ausbeute von (A1) bis (A) konnte im Verlauf der Verbesserungen von 2.7% <sup>8</sup> auf 26.5% gesteigert werden.

Der Ligand PP wird heute nach der folgenden Arbeitsvorschrift in der Gruppe von Prof. *Venanzi* hergestellt.

#### 1,5-Di-(p-tolyl)pentan-3-on (A3)



Die gewünschte partielle Hydrierung verläuft glatt bei der Verwendung von frisch zubereitetem, hydroxidfreiem Raney-Nickel. Bei der säurekatalysierten Hydrierung kann die Säure nur dann wirksam sein, wenn sie dissoziieren kann. Dies erklärt die grosse Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit von der verwendeten Säure. Die Produktverteilung, es entstehen immer ca. 5% vom Alkohol (A4) als Nebenprodukt, ist zwischen 5 und 50 atm. vom Wasserstoffdruck unabhängig.

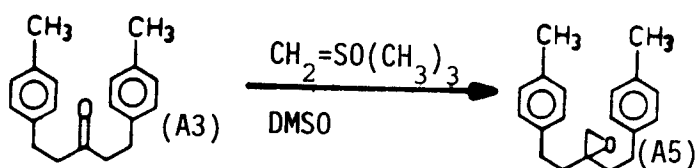
#### Ausführung:

50g der Ni/Al-Legierung werden in 500ml Wasser sukzessive unter aufschäumen mit 80g Natriumhydroxid versetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird die Aufschlämmung noch 30 Minuten im Wasserbad bei 70°C gerührt, darauf abgekühlt und abdekantiert. Der Rückstand wird sechsmal mit je 500ml Wasser und einmal mit 500ml 2% Essigsäure gewaschen und der Nickelschwamm über Nacht in 1% Essigsäure stengelassen. Den gebrauchsfertigen Katalysator erhält

man nach nochmaligem Waschen mit Wasser und anschliessend zweimaligem Waschen mit Alkohol.

500g Di-p-methylbenzylidenacetone (A2) (1.91 Mol) werden in 2.5l Alkohol aufgeschlämmt und mit 5ml Trifluoressigsäure und dem frisch zubereiteten Raney-Nickel versetzt. Nach zweimaligem Spülen mit Stickstoff und Wasserstoff wird die Aufschlämmung in einem 3 Liter fassenden Autoklaven mit Rührwerk bei 50atm. Wasserstoffdruck hydriert. Die Hydrierung ist nach ca. 2 Stunden abgeschlossen. Nach einer weiteren Stunde wird der Druck abgelassen und die noch warme Lösung über Aktivkohle/Silikagel filtriert. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand setzt sich aus ca. 95% gesättigtem Keton (A3), ca. 4÷5% des entsprechenden Alkohols (A4) und weniger als 1% Edukt (A2) zusammen. Die Gesamtausbeute beträgt 499g (1.88 Mol), was 93% an Keton (A3) entspricht. Die Umkristallisation von (A3) aus Alkohol lohnt sich nicht, da das Nebenprodukt die Folgereaktion nicht stört und in der nächsten Stufe problemlos abgetrennt werden kann.

#### 1,1-Di-(p-methylphenyläthyl)-epoxyäthan (A5)



Die Reaktion wird unter absoluten Bedingungen und unter Stickstoff durchgeführt. Vor Gebrauch werden 2.5÷3l DMSO über Calciumhydrid während 2 Stunden bei 2mm Hg rückflusiert und kurz vor Gebrauch frisch destilliert.

#### Ausführung:

57.9g NaH (1.38 Mol) einer 57% öligen Dispersion werden in einem 3-Liter-3-Halskolben eingewogen. Die feste NaH Dispersion wird mit 4 mal 100ml Pentan (getrocknet über Calciumhydrid) gewaschen, um das Paraffinöl zu entfernen. Die Waschlösung wird jeweils mit einem Glasrohr, an welchem eine Sinterglasscheibe eingeschmolzen ist, abgesaugt. Zuletzt wird das gewaschene NaH am Vakuum vollständig getrocknet. 302.5g festes Trimethylsulfoxonium-jodid (1.38 Mol) wird hierauf in den Reaktionskolben gebracht und der ganze Kolben wieder evakuiert, mit Stickstoff gespült und anschliessend im Eisbad gekühlt. Die feste Mischung wird sodann stark gerührt, während 1 Liter DMSO innerhalb von 20 Minuten hinzutransferiert wird. Sämtliche Lösungen werden mit Teflonschlauchverbindungen mittels genügender Niveauunterschiede

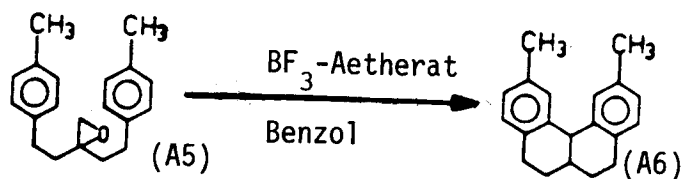
transferiert. Auf diese Art können auch grosse Ansätze unter Stickstoff elegant umgesetzt werden.

Da bei der Reaktion



Wasserstoff entsteht, muss der Reaktionskolben mit einem Blasenähler mit Hahn versehen sein, der bei Beginn der Reaktion geöffnet wird, da der DMSO-Transfer durch den entstehenden Ueberdruck gestoppt würde. Nach etwa 60÷90 Minuten ist keine Wasserstoffentwicklung mehr erkennbar, so dass die Eiskühlung entfernt werden kann. Die Reaktionsmischung wird nun bei Zimmertemperatur während weiteren 60÷90 Minuten gerührt, um die Reaktion zu beenden. In einem separaten 3-Hals-2-Liter-Kolben werden 266 g Keton (A3) (1 Mol), welches über Nacht am Hochvakuum getrocknet worden ist, in 1 Liter DMSO gerührt und innerhalb etwa einer Stunde in Lösung gebracht. Es entsteht eine schwach gelbe Lösung, die nun innerhalb von 20 Minuten zur gerührten Suspension des Corey's Reagens gefügt und während 1 Stunde gerührt wird. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird noch während 90 Minuten bei 50÷60°C gerührt, worauf eine trübe, gelbbraune Suspension entsteht. Nach dem Kühlen auf 0°C wird die Reaktionsmischung in ein mit 5 Liter kaltem Wasser gefülltes 10-Liter-Becherglas gegossen, das Ganze sodann in einen Scheidetrichter transferiert und dreimal mit 1 Liter Chloroform extrahiert ( das dritte Extrakt sollte nahezu farblos sein). Die vereinigten Chloroform-Extrakte werden durch eine Nutsche filtriert, um den Niederschlag zu entfernen, und nun viermal mit 1.25 Liter Wasser gewaschen und noch einmal filtriert. Das Filtrat wird anschliessend über 600 g MgSO<sub>4</sub> getrocknet und über Celite abfiltriert, welches mit Chloroform nachgespült wird, worauf man die Chloroform-Extrakte am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 500ml einengt. Diese konzentrierte Lösung wird anschliessend durch eine mit etwas Celite gefüllte G2 Glasfilternutsche filtriert und hernach am Rotationsverdampfer vollständig zur Trockene eingedampft. Das erhaltene leicht gelbe viskose Öl wird anschliessend über Nacht am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 240g (A5) (0.86 Mol), was einer Ausbeute von 86% entspricht. Das Epoxid (A5) ist nicht besonders stabil und sollte deshalb direkt weiterverarbeitet werden.

2.11-Dimethyl-5,6,6a,7,8,12b-hexahydrobenzo[c]phenanthren (A6)



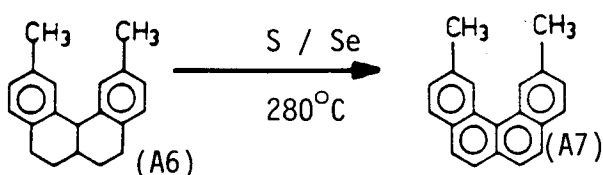
Zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit wird die Reaktion unter absoluten Bedingungen und unter Stickstoff durchgeführt; alle Glasgeräte werden vor Gebrauch im Trockenschrank getrocknet. 1.5 Liter BF<sub>3</sub>-Aetherat werden unter Stickstoff mit 30ml Aether und 10g CaH<sub>2</sub> während 1 Stunde rückfließt, anschliessend in einen 3-Hals-2-Literkolben destilliert, wobei der Vorlauf verworfen wird. Die Lösungen werden wiederum während des Reaktionsverlaufs mit Teflon-schlauchverbindungen transferiert.

Ausführung:

Eine Lösung von 240g des Epoxids (A5) (0.86 Mol) in einem 4-Liter-3-Halskolben in 2 Liter Benzol wird auf 10°C abgekühlt und innerhalb von 20 Minuten unter ständigem Rühren mit 900ml BF<sub>3</sub>-Aetherat versetzt. Die Lösung wird dabei tief rot, die anschliessend noch 3 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt wird. Danach wird die Reaktionsmischung auf 50±60°C erwärmt und noch 90 Minuten weitergerührt. Anschliessend lässt man im Eisbad abkühlen und fügt 1 Liter Wasser hinzu, wobei die Farbe nach orange wechselt. Die Benzolphase wird mit dreimal 750ml Wasser, einmal mit 750ml 0.2% Natronlauge und wieder mit 750ml Wasser gewaschen. Der pH-Wert muss dabei kontrolliert werden, ob nach der Behandlung mit der Natronlauge die Lösung basisch und anschliessend nach dem Neutralwaschen die Wasserphase auch neutral reagiert. Während dieser Extraktion tendiert die Benzolphase zu starker Emulsionsbildung. Nach der Behandlung mit 0.2% Natronlauge sollte die organische Phase nur mehr eine schwache Gelbfärbung aufweisen. Sie wird anschliessend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des MgSO<sub>4</sub> mit 500ml Essigester/Methanol (4 : 1) wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abdestilliert, und es bleibt ein gelbes Öl zurück. Dieses löst man in 1 Liter Hexan und reinigt durch eine Kolonne mit Aktivkohle über Alox neutral in einem 2-Liter-Glasfiltertrichter. Die Kolonne wird mit Hexan gespült, bis keine Substanz mehr kommt. Die vereinigten Hexanfraktionen werden anschliessend am Rotationsverdampfer eingedampft. Es resultiert ein schwach gelbliches Öl, welches in feinen Nadeln zu einem farblosen Festkörper kristallisiert. Falls das Produkt noch tiefgelb sein sollte, muss es noch

einmal mit Aktivkohle und Alox gereinigt werden, da die Ausbeute der nächsten Reaktion und die Reinigung des aromatischen Kohlenwasserstoffs (A7) extrem abhängig ist von der Reinheit des cyclisierten Produkts (A6). Die Substanz wird direkt in den 2-Liter-3-Hals-Kolben für die Aromatisierung gegeben und anschliessend am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 200g (A6) (0.76 Mol), was einer Ausbeute von 90% entspricht.

#### 2,11-Dimethylbenzo[c]phenanthren (A7)



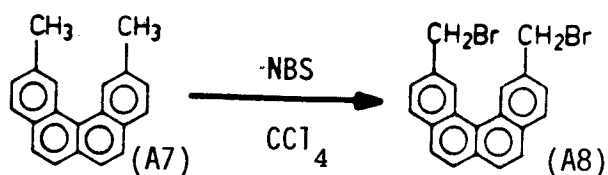
Die Aromatisierung des Kohlenwasserstoffs (A6) mit Schwefel läuft bei genau stöchiometrischen Mengen an Schwefel nicht vollständig ab. Verwendet man einen Ueberschuss an Schwefel, ist es unmöglich, den Schwefel bei der späteren Aufarbeitung des Produkts abzutrennen. Die Reaktion kann jedoch mit einem Ueberschuss an Selen aromatisiert werden, verläuft allerdings sehr viel langsamer als die Schwefelreaktion, und es muss bei viel höheren Temperaturen gearbeitet werden. Um die Reaktion zu beschleunigen (und zu verbilligen), arbeitet man mit 90% Schwefel und 20% Selen, also mit einem 10% Ueberschuss an Selen. Da zuerst der Schwefel reduziert wird und erst anschliessend das Selen, hat man keine Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung, da aller Schwefel verbraucht ist.

#### Ausführung:

165g der cyclisierten Verbindung (A6) (0.63Mol) werden mit 55g Schwefel (1.71 Mol) und 30 g Selen (0.38 Mol) im 2-Liter-3-Halskolben unter einen Stickstoffstrom versetzt, um die entstehenden Gase (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se) in einen mit 4 Liter Javelle-Wasser gefüllten Eimer zu transportieren. Der Reaktionskolben wird in ein auf 280°C vorgeheiztes Salzbad gesenkt, und man beginnt sofort zu rühren (Zusammensetzung der Salzmischung: 53% KNO<sub>3</sub>, 7% NaNO<sub>3</sub>, 40% NaNO<sub>2</sub>). Man muss darauf achten, dass der Schlauch, der die entstehenden Gase in das Javelle-Wasser überführt, nicht verstopft wird. Die Reaktionsdauer beträgt 12 Stunden. Sobald der Reaktionskolben abgekühlt ist, extrahiert man das erhaltene Produkt dreimal mit 1 Liter Benzol. Für die erste Extraktion rückflusiert man die Reaktionsmischung im Benzol während 2 Stunden. Der erhaltene Extrakt wird am Rotationsverdampfer zur vollkommenen

Trockene eingedampft. Für die Aufarbeitung des Produkts hat sich folgende Methode als die beste bewährt: auf eine 2-Liter-Glasfilternutsche G2 mit einem Durchmesser von etwa 17cm gibt man eine Lage von 7cm Kieselgel und darüber 5 cm Aktivkohle. Das Ganze überschichtet man mit Glaswatte, um zu verhindern, dass Krater in der Nutsche entstehen, und zudem absorbiert Glaswatte kolloidal gelöstes Selen. Das Produkt wird in Ligroin (60-90) aufgeschlämmt und auf die Nutsche gegeben und anschliessend mit Ligroin extrahiert. Die Extraktion ist zeitraubend (ca. 20 Stunden) aber lohnenswert, um ein sauberes, farbloses Produkt zu erhalten. Beim Einengen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer beginnt das Produkt auszukristallisieren, und man erhält 148g aromatisierter Kohlenwasserstoff (A7) (0.58 Mol), was einer Ausbeute von 92% entspricht.

#### 2,11-Bis(bromomethyl)benzo[c]phenanthren (A8)



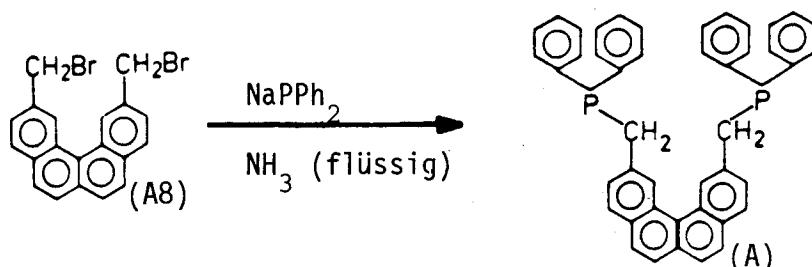
Das N-Bromsuccinimid (NBS) muss vor der Reaktion frisch umkristallisiert werden. Dazu werden 60g NBS in 600ml Wasser bei einer Temperatur von 85-90°C gelöst und anschliessend durch eine vorgeheizte Nutsche heiss abfiltriert. Nach dem Abkühlen im Kühlschrank wird das schneeweisse NBS abfiltriert, mit Aether gewaschen und über Nacht am Hochvakuum getrocknet.

#### Ausführung:

Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt. Nach dem Zusammengeben von 30g (A7) (0.117 Mol), 41.7g NBS (0.234 Mol) und 1.5g Benzoylperoxid in 450ml CCl<sub>4</sub> werden der 1-Liter-2-Halskolben und eine 250 Watt Lampe im gegenseitigen Abstand von etwa 12cm mit Aluminiumfolie umhüllt. Die gut gerührte Lösung wird nun bestrahlt, und sobald die Lösung zu sieden beginnt, wird noch während einer halben Stunde weiter rückflusiert. Nach Beendigung der Reaktion und abfiltrieren des Succinimids durch eine heisse Nutsche wird das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird mit 150 ml Hexan während drei Stunden rückflusiert, um nicht reagiertes Edukt herauszulösen. Anschliessend wird das Produkt aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert. Die etwas vorhandenen höher bromierten Produkte sind weniger gut löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als

das gewünschte Dibromid (A8) und können durch sorgfältige Umkristallisation entfernt werden. Man erhält 16.4g Dibromid (A8) (0.088 Mol), was einer Ausbeute von 75% entspricht.

2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren (A)



Die hier gezeigte Synthese ist viel einfacher durchzuführen, als sie in <sup>8</sup> beschrieben worden ist. Dazu kann als Ausgangssubstanz PPh<sub>3</sub> anstatt PPh<sub>2</sub>H eingesetzt werden.

Ausführung:

Die Reaktion wird unter absoluten Bedingungen und unter Stickstoff durchgeführt. Zuerst werden ca. 400ml über Natrium getrockneter Ammoniak in den Reaktionskolben kondensiert, in dem sich 4.36g Natrium (0.19 Mol) befinden. Die Kühlung erfolgt mit Isopropanol/Trockeneis. Nach langsamen Zugabe von 25g PPh<sub>3</sub> (0.095 Mol) wird während 45 Minuten gerührt. Man gibt anschliessend portionenweise 5g NH<sub>4</sub>Cl (0.095 Mol) dazu und rührt noch 15 Minuten weiter. Nach Zugabe von 20g festem Dibromid (A8) und 30 ml entgastem Aether kann die Kühlung entfernt werden. Sobald aller Ammoniak verdampft ist, wird das weissliche Produkt 24 Stunden am Hochvakuum getrocknet, in einen kleineren Kolben transferiert, sechsmal mit 80ml entgastem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist, zweimal mit 80ml Alkohol während 30 Minuten gerührt und zuletzt zweimal mit 30ml Aceton gewaschen. Man erhält 18.5g (0.03 Mol) schneeweisses Produkt PP (A), was einer Ausbeute von 61.3% entspricht.

## 2. Arbeitsvorschriften von ausgewählten Metall-Komplexen

---

### *trans* -[ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>)

Die Reaktion wird mit entgasten Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt. 1.1g *trans*-[ PtHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (1<sup>C</sup>) (1.45mMol) werden in 70ml Benzol suspendiert und kräftig gerührt, eventuell unter leichtem Erwärmen, bis sich alles gelöst hat. Anschliessend gibt man 1.0g PP (1.6mMol) fest hinzu. Nachdem alles sich gelöst hat, beginnt nach ca. 10 Minuten die Verbindung (1<sup>A</sup>) mikrokristallin auszufallen. Man bläst über Nacht das Lösungsmittel ab, so dass noch etwa 20ml Benzol vorhanden sind. Nach Filtration des Produktes, die an der Luft durchgeführt werden kann, wäscht man den erhaltenen Niederschlag mit Aceton und anschliessend mit Aether. Die Substanz wird während 3 Tagen am Hochvakuum (10<sup>-3</sup>mm Hg) getrocknet. Für die Strukturanalyse wurde (1<sup>A</sup>) aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.73g (1<sup>A</sup>) (1.39mMol), 99% bezüglich (1<sup>C</sup>).

### *trans* -[ PtHJ(PP) ] (2<sup>A</sup>)

Die Synthese von (2<sup>A</sup>) erfolgt analog derjenigen von (1<sup>A</sup>) ausgehend von *trans*-[ PtHJ(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] (2<sup>C</sup>). Das erhaltene Produkt wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH auskristallisiert.

Ausbeute: 91%.

### *trans* -[ PtH(NO<sub>3</sub>)(PP) ] (3<sup>A</sup>)

Die Synthese von (3<sup>A</sup>) wird unter absoluten Bedingungen und unter Stickstoff durchgeführt. 1.017g *trans*-[ PtHJ(PP) ] (2<sup>A</sup>) (1.07mMol) werden in 30ml Acetonitril suspendiert und unter ständigem Rühren langsam eine Lösung von 0.186g AgNO<sub>3</sub> (1.07mMol) in 10ml Acetonitril hinzuge tropft. Die Lösung wird anschliessend am Hochvakuum vollkommen zur Trockene eingedampft und der erhaltene Rückstan in 30ml frisch destilliertes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Dabei geht (3<sup>A</sup>) in Lösung und kann vom ausgefallenen AgJ abgetrennt werden. Die leicht gelbliche Lösung wird mit gleichen Mengen EtOH überschichtet und so (3<sup>A</sup>) auskristallisiert, welches nach Filtration und waschen mit Aceton am Hochvakuum während 2 Tagen getrocknet wird.

Ausbeute: 620mg (3<sup>A</sup>) (0.7mMol), 66%.



*trans*-[ PtH(ac) (PP) ] BF<sub>4</sub> (4<sup>A</sup>)

Die Reaktion wird mit absoluten Lösungsmitteln und unter Stickstoff durchgeführt. Da einerseits die Stöchiometrie von AgBF<sub>4</sub> äusserst genau stimmen muss und andererseits AgBF<sub>4</sub> stark hygroskopisch ist, wird die ungefähre Menge in einem glove bag in eine unter Stickstoff stehende Schlenksche Röhre gegeben, gewogen und in Aceton gelöst. Wenn sich nicht augenblicklich alles AgBF<sub>4</sub> im Aceton löst, so ist das AgBF<sub>4</sub> bereits teilweise zersetzt, und es lohnt sich nicht, den Versuch überhaupt durchzuführen. 119.5mg AgBF<sub>4</sub> (0.61mMol) in 1ml Aceton werden langsam zur gut gerührten Suspension von 526mg *trans*-[ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>) in 5ml Aceton getropft, wobei AgCl auszufallen beginnt und der entstandene Komplex (4<sup>A</sup>) in Lösung geht. Falls ein Ueberschuss an AgBF<sub>4</sub> verwendet wurde, verfärbt sich die Lösung dunkelbraun. Das AgCl wird durch eine Nutsche abfiltriert und die erhaltene Lösung noch einmal durch eine mit Linsoft verstopfte Pipette filtriert. Man erhält dabei eine farblose, klare Lösung von (4<sup>A</sup>), die stark übersättigt ist, und es gelingt, das Produkt bei langsamen Erniedrigen der Temperatur bis -80°C auszukristallisieren. Die erhaltenen Kristalle haben vermutlich Aceton im Kristallgitter eingebaut, das beim Trocknen am Hochvakuum entfernt wird, und die erhaltenen Kristalle wieder zerstört, welche zu einem weissen Pulver zerfallen. Ausbeute: 486mg (4<sup>A</sup>) (0.50mMol), 82%.

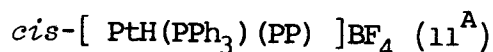
*trans*-[ PtH(CO) (PP) ]BF<sub>4</sub> (8<sup>A</sup>)

600mg *trans*-[ PtH(ac) (PP) ]BF<sub>4</sub> (4<sup>A</sup>) (0.62mMol) werden in 10ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und während 15 Minuten CO durchgeleitet. Die erhaltene leicht gelbliche Lösung wird mit gleichen Mengen Hexan überschichtet und anschliessend sorgfältig mit einem Stickstoffstrom abgeblasen. Man erhält einen farblosen, amorphen Niederschlag von (8<sup>A</sup>). Es gelingt nicht, die erhaltene Verbindung kristallin darzustellen. Ausbeute: 450mg (8<sup>A</sup>) (0.48mMol), 62%.

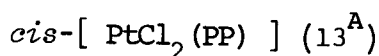
*trans*-[ PtH(PPh<sub>3</sub>) (PP) ]BF<sub>4</sub> (10<sup>A</sup>)

Eine Lösung von 300mg *trans*-[ PtH(ac) (PP) ]BF<sub>4</sub> (4<sup>A</sup>) (0.31mMol) in 10ml Aceton wird mit 81mg PPh<sub>3</sub> (0.31mMol) versetzt und anschliessend die Lösung sofort vollkommen zur Trockene eingedampft und darauf während 2 Stunden in 50ml Aether gerührt. Das erhaltene Öl wandelt sich langsam in ein

weisses Pulver um. Man erhält quantitativ die Verbindung ( $10^A$ ), die anschliessend während 2 Tagen am Hochvakuum getrocknet wird.



350mg  $trans$ -[ PtH(PPh<sub>3</sub>)(PP) ]BF<sub>4</sub> ( $10^A$ ) (0.30mMol) werden in 20ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit einer Spatelspitze PPh<sub>3</sub> versetzt und während 24 Stunden gerührt. Dabei isomerisiert die  $trans$ -Verbindung zur entsprechenden  $cis$ -Verbindung ( $11^A$ ). Die Verbindung wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH umkristallisiert.  
Ausbeute: 310mg ( $11^A$ ) (0.26mMol), 87%.

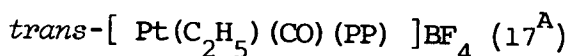


300mg  $cis$ -[ Pt(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)(PP) ]BF<sub>4</sub> ( $35^A$ ) werden in 30ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Anschliessend leitet man während zwei Minuten über CaCl<sub>2</sub> getrocknete HCl (g) durch die Lösung, wobei die Verbindung ( $13^A$ ) sofort auszufallen beginnt. Nach der Filtration wird die Verbindung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und anschliessend mit Aceton gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält quantitativ die Verbindung ( $13^A$ ).

<sup>31</sup>P-NMR in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> :  $\delta$  = 4.8,  $^1J(P,Pt)$  = 3609Hz.

Smp. oberhalb 300°C.

Die Verbindung kann aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub> auskristallisiert werden. Sie ist ebenfalls etwas löslich in DMSO, wobei dabei vermutlich DMSO koordiniert wird.

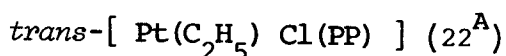


Die Verbindung ( $17^A$ ) wird durch Einleiten von CO während 15 Minuten aus der Aceton-Lösung von  $trans$ -[ Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(ac)(PP) ]BF<sub>4</sub> ( $16^A$ ) erhalten. Die Verbindung wird aus Aceton/Petroläther 30-60 umkristallisiert.

Ausbeute: 62%.

Smp. ~150 °C (unter Zersetzung).

Analyse: C 58.39(58.58), H 4.13(4.08), P 6.31(6.43).



Eine Aceton-Lösung von 451mg  $trans$ -[ PtH(ac)(PP) ]BF<sub>4</sub> ( $4^A$ ) in 20ml Aceton wird während 24 Stunden unter einem leichten Aethylenüberdruck gerührt. Die Lösung verfärbt sich dabei leicht gelblich. Die erhaltene Lösung von

*trans*-[ Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (ac) (PP) ]BF<sub>4</sub> (16<sup>A</sup>) wird mit 300mg LiCl versetzt. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels bleibt ein weisser Rückstand zurück, der mit 50ml Benzol wähen 1.5 Stunden rückflussiert wird. Die Verbindung (22<sup>A</sup>) geht dabei in Lösung und kristallisiert nach abfiltrieren der heissen Lösung beim Abkühlen und anschliessendem Abblasen des Lösungsmittels aus. Die Verbindung (22<sup>A</sup>) kann aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH umkristallisiert werden, wobei allerdings CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Kristallgitter eingebaut wird. Ausbeute: 290mg (22<sup>A</sup>) (0.32mMol), 70%. Smp. 187°C (Gasentwicklung) / 300°C (Braunfärbung) Analyse: C 62.54(62.48), H 4.46(4.45), P 6.86(7.01), Cl 4.22(4.01) MG 905(884.3).



114.6 mg AgBF<sub>4</sub> (0.59mMol) werden in eine unter Stickstoff stehende Schlenksche Röhre gegeben, 5ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.5ml Methylacrylat hinzugefügt und die Suspension auf -18°C gekühlt. Anschliessend gibt man 504mg *trans*-[ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>) (0.59mMol) hinzu und rührt während 2 Stunden. Nach Filtration des ausgefallenen AgCl wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abgedampft und der ölige Rückstand so lange mit Aether gerührt, bis er zu einem farblosen, festen Pulver sich umwandelt. Die Reinigung des erhaltenen Produkts erfolgt durch wiederholtes lösen in möglichst wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtrieren der Lösung und ausfällen mit Aether. Das erhaltene farblose Produkt wird während drei Tagen am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 350mg (35<sup>A</sup>) (0.35mMol), 60%. Smp. 180°C (Beginn der Zersetzung), 215°C. Analyse: C 57.99(58.02), H 4.16(4.16), MG 780.6(993.8). Massenspektrum: m/e (max) = 894. IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1595\text{cm}^{-1}$  (Nujol, CsBr).



500mg [ PtH(CH<sub>3</sub>CN) (PP) ]BF<sub>4</sub> (5<sup>A</sup>) (0.53mMol) werden in 5ml CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit 0.5ml Methylacrylat versetzt und bei Raumtemperatur während zwei Tagen gerührt, anschliessend mit einem 50% Ueberschuss an N(But)<sub>4</sub>Cl (221mg) versetzt und mit 5ml EtOH überschichtet. Aus der gelben Lösung kristallisiert ein absolut farbloses Produkt aus, das noch zweimal umkristallisiert werden muss.

Ausbeute: 66mg ( $37^A$ ) (0.07mMol), 13%.

Smp.  $265^\circ\text{C}$  (unter Zersetzung).

Analyse: Die Substanz kristallisiert unter Einbau von 0.25Mol  $\text{CHCl}_3$  pro Formeleinheit im Kristallgitter. C 59.33(59.60), H 4.31(4.30), P 6.26(6.37), Cl 5.77(6.38), MG 980.1(942.3).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{H}_{1,12}) = 10.62$ ; aromatisches Gerüst  $6.6 \div 8.3\text{ppm}$ ;  $\delta(\text{H}_{19,20}) = 5.33/ \approx 3.9$ ,  $|^2\text{J}(\text{H},\text{P}) + ^4\text{J}(\text{H},\text{P})| = 10.5\text{Hz}/ \approx 8\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 13.4\text{Hz}$ ;  $\delta(\text{CH}_3) = 3.05$ .

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1760\text{cm}^{-1}$  (KBr)

[ Pt( $\text{PPh}_3$ )(PP) ] ( $43^A$ )

Die Reaktion wird unter absoluten Bedingungen und unter Stickstoff durchgeführt. 555mg [ Pt( $\text{PPh}_3$ ) $_4$  ] ( $12^C$ ) (0.45mMol) werden in 50ml Benzol bei  $60^\circ\text{C}$  gelöst und anschliessend 310mg PP (0.5mMol) fest hinzugegeben. Die erhaltene tiefgelbe Lösung wird am Hochvakuum vollkommen zur Trockene eingedampft. Es entsteht ein gelbes Pulver, welches während zwei Stunden in 50ml Aether gerührt wird, um das  $\text{PPh}_3$  herauszulösen. Die erhaltene reine Substanz ( $43^A$ ) wird abfiltriert und anschliessend am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 410mg ( $43^A$ ) (0.38mMol), 84%.

Analyse: C 69.28(68.82), H 4.64(4.56), P 8.36(8.59), MG 943.9(1082.1).

$^{31}\text{P-NMR}$  (Toluol mit  $d_6$ -Aceton-Kapillare):  $\text{AB}_2$ -System:

$\delta(\text{P}_A) = 48.69$ ,  $(\text{P}_B) = 39.76$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_B, \text{Pt}) = 4506\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{P}_A, \text{Pt}) = 4465\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{P}_A, \text{P}_B) = 143\text{Hz}$ .

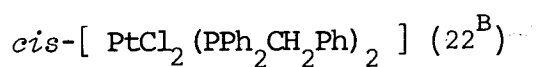
Die Verbindung ( $43^A$ ) kann ebenfalls aus [ Pt( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) $_3$  ] durch versetzen mit je einem Äquivalent PP und  $\text{PPh}_3$  erhalten werden  $^{137}$ .

trans-[ PtHCl( $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ) $_2$  ] ( $1^B$ )

12.2g *cis*-[ PtCl $_2$ ( $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ) $_2$  ] ( $22^B$ ) (14.91mMol) werden in 200ml EtOH, welcher 15.5ml Hydrazinhydrat enthält gegeben und anschliessend während 15 Minuten rückflussiert. Hydrazinhydrat muss, um die katalytische Zersetzung zu vermeiden, mit einer Glaspipette transferiert werden. Die anfänglich sehr intensiv gelb gefärbte Lösung entfärbt sich langsam, zwar nicht vollkommen, und es bildet sich ein weisser Niederschlag. Zugabe von 100ml Wasser und ansäuern mit 2N HCl bis pH=3. Anschliessend wird das entstandene Hydrid dreimal mit 120ml Benzol extrahiert und der Benzolextrakt über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

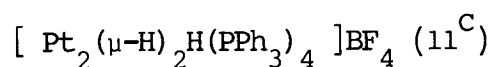
bis zur vollkommenen Trockene abgedampft und die erhaltene Substanz wieder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Anschliessend überschichtet man sorgfältig mit gleichviel EtOH und lässt das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über Nacht verdampfen. Es entstehen dabei wunderbare farblose Kristalle, die abfiltriert, mit EtOH und Aether gewaschen und während 12 Stunden am Hochvakuum getrocknet werden. Die eingedampfte Mutterlauge wird noch einmal umkristallisiert.

Ausbeute: 9.99g ( $1^{\text{B}}$ ) (12.8mMol), 86%.



5.3g  $\text{PtCl}_2$  (19.92mMol) und 11g  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  (B) (39.86mMol) werden unter Stickstoff in 300ml Aceton aufgeschlämmt und wähen 15 Stunden gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt an der Luft in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit einer Spatelspitze Aktivkohle aufgeköcht und über eine kurze Florisil-Kolonne filtriert. Zugabe von EtOH bis zur beginnenden Trübung und langsames abblasen des Lösungsmittels. Das erhaltene farblose, kristalline Produkt wird abfiltriert, mit EtOH und Aether gewaschen und anschliessend am Hochvakuum während 12 Stunden getrocknet.

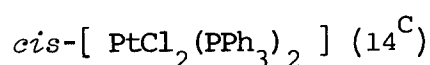
Ausbeute 15.5g ( $22^{\text{B}}$ ) (18.94mMol), 95%.



Eine Lösung von 525mg  $\text{PPh}_3$  (C) (2mMol) in Toluol wird bei  $0^\circ\text{C}$  unter Stickstoff gerührt und mit 411mg  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  (1mMol) versetzt; man erhält eine klare orange Lösung. Unabhängig davon wird eine Lösung von 865mg *trans*- $[\text{PtH}(\text{ac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  ( $5^{\text{C}}$ ) (1mMol) in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  mit  $\text{H}_2$  gesättigt. Die beiden Lösungen werden bei  $0^\circ\text{C}$  gemischt und unter  $\text{H}_2$  eine halbe Stunde gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wäscht man mit MeOH und trocknet den braungelben Feststoff. Ein Aceton-Extrakt davon wird mit Aktivkohle behandelt, filtriert und im Vakuum konzentriert und das Produkt aus dieser gelben Lösung mit MeOH gefällt.

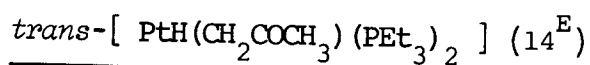
Ausbeute: 625mg ( $11^{\text{C}}$ ) (0.82mMol), 41%.

Analyse: C 56.22(56.55), H 4.23(4.15).

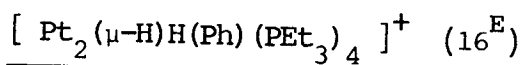


Die in der Literatur <sup>15</sup> beschriebene Darstellung von ( $14^{\text{C}}$ ) ist wie folgt

verbessert worden: 8.3g  $K_2PtCl_4$  (20mMol) und 10.5g  $PPh_3$  (40mMol), in 1 Liter konzentrierter HCl suspendiert, werden über Nacht in einem mit einem Kühler versehenen 2-Liter-Kolben bei  $70^\circ C$  gerührt. Nach Filtration und gründlichen Auswaschen mit 5 Liter Wasser wird das Rohprodukt im Trockenschrank (90mmHg,  $70^\circ C$ ) während 20 Stunden getrocknet. Die erhaltene Substanz wird anschliessend in 1.5 Liter  $CHCl_3$  aufgenommen, eine Spatelspitze  $PPh_3$  hinzugegeben, um das z.T. entstandene *trans*-Produkt zum *cis*-Produkt zu isomerisieren. Zugabe von 500ml Hexan und abblasen des Lösungsmittels. Nach Filtration und waschen mit 100ml Aether wird das Produkt am Hochvakuum bei  $70^\circ C$  getrocknet. Ausbeute: 15.0g ( $14^C$ ) (19mMol), 95%.



Die Reaktion wird unter absoluten Bedingungen und unter Stickstoff durchgeführt. Eine Lösung von  $trans-[PtH(ac)(PEt_3)_2]BF_4$  ( $5^E$ ) in Aceton wird auf  $-50^\circ C$  gekühlt und mit einem Ueberschuss an NaH, gereinigt mit wasserfreiem Pentan, versetzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel bei  $-15^\circ C$  abgedampft und die Verbindung in Benzol gelöst und somit vom nichtreagierten NaH abgetrennt. Die Verbindung ( $14^E$ ) wird anschliessend nur in Lösung charakterisiert.



a) ( $16^E$ )[ $BPh_4$ ] (Syntheseweg A)

500mg  $trans-[PtH(NO_3)(PEt_3)_2]$  ( $3^E$ ) (1mMol) und 680mg  $NaBPh_4$  (2mMol) werden unter Stickstoff in 15ml MeOH gelöst und bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Der weisse Niederschlag wird von der gelben Lösung abgetrennt und aus  $CHCl_3/MeOH$  umkristallisiert.

Ausbeute 410mg ( $16^E$ ) (0.33mMol), 66%.

b) ( $16^E$ )[ $BPh_4$ ] (Syntheseweg B)

500mg  $trans-[PtHCl(PEt_3)_2]$  ( $1^E$ ) (1.07mMol) werden unter Stickstoff in 5ml Benzol gelöst und die Reaktionslösung auf  $0^\circ C$  gekühlt und anschliessend unter kräftigem Rühren 7.7ml 0.07M PhLi-Lösung in Aether/Benzol (9:1) hinzugetropft. Nach abdampfen des Lösungsmittels bis zur völligen Trockene gibt man 30ml Aceton hinzu und anschliessend 350mg  $NaBPh_4$  (1.03mMol). Nach wiederholtem Abdampfen des Lösungsmittels extrahiert man die erhaltene

Verbindung ( $16^E$ ) mit  $CH_2Cl_2$  und kristallisiert die Verbindung aus  $CH_2Cl_2/MeOH$  um.

Ausbeute: 320mg ( $16^E$ ) (0.25mMol), 48%.

Smp.  $136^{\circ}C$  (unter Zersetzung).

Analyse: C 51.37(51.63), H 6.60(6.58), P 9.70(9.86), B 0.83(0.86),  
MG 1202(1256.1).

c)( $16^E$ )[PF<sub>6</sub>]

Zur Lösung von 1.261g ( $16^E$ )[BPh<sub>4</sub>] (1mMol) in möglichst wenig Aceton gibt man unter Rühren NH<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>], bis kein NH<sub>4</sub>[BPh<sub>4</sub>] mehr ausfällt. Nach Filtration, weiterer Zugabe von NH<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>] sowie abermaliger Filtration dampft man zur Trockene ein und extrahiert den Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Beim Einengen des Lösungsmittels und Ueberschichten mit MeOH scheidet sich kristallines Produkt ab.

Ausbeute: 750mg ( $16^E$ ) (0.69mMol), 68%.

Analyse: C 33.12(33.15), H 6.09(6.21), MG 765.3(1086.9).

cis-[ Pt(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ]BPh<sub>4</sub> ( $47^E$ )

806mg *trans*-[ PtH(NO<sub>3</sub>)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] ( $3^E$ ) (1.63mMol) werden in 12ml MeOH gelöst, 762mg NaBPh<sub>4</sub> (2.22mMol) fest hinzugegeben, und sobald alles in Lösung ist, werden 2ml Methylacrylat hinzugegeben. Es entsteht eine sofortige Trübung, und es bildet sich ein Öl, das im Kühlschrank sich zu wunderbaren Kristallen umwandelt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit MeOH gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt kann aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert werden.

Ausbeute: 780mg ( $47^E$ ) (0.93mMol), 57%.

Smp.  $101.5^{\circ}C$ .

Analyse: C 57.38(57.42), H 6.90(6.75), P 7.32(7.41), MG 656(837).

Massenspektrum: m/e (max) = 832.

### 3. Allgemeine Bemerkungen

Verbindungen, deren Darstellung nicht beschrieben worden ist, waren entweder käuflich erhältlich oder wurden mir von Mitgliedern der Forschungsgruppe von Prof. L.M. Venanzi zur Verfügung gestellt oder wurden vollkommen analog zu den in der Literatur beschriebenen Verbindungen hergestellt. Das Substanzenverzeichnis im Anhang gibt dabei weitere Auskünfte über die jeweilige Herstellungsart der einzelnen Verbindungen.

Wo unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden musste, wurden nur absolute und entgaste oder unter Stickstoff destillierte Lösungsmittel verwendet. Sämtliche festen Substanzen wurden entweder bei Raumtemperatur mindestens 1 Tag bei  $10^{-3}$  Torr oder bei  $80^{\circ}\text{C}$  mindestens 2 Stunden bei  $10^{-3}$  Torr getrocknet.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in offenen Kapillaren auf einer BUECHI SMP 20 Schmelzpunktsbestimmungsapparatur gemessen.

Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurden entweder unter der Leitung von W.Manser am Mikrolabor oder unter der Leitung von PD B.Magyar am anorganisch chemischen Institut der ETH Zürich durchgeführt. Bei den einzelnen Angaben stehen jeweils die berechneten Werte in Klammern neben den experimentell gefundenen Werten. Für die Bestimmung von Molekulargewichten  $>1000$  beträgt die Fehlergrenze bis zu 10%, für geladene Komplexe kann sie noch viel grösser sein, je nach Dissoziationsgrad der einzelnen Verbindungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Massenspektren wurden am Laboratorium für organische Chemie unter der Leitung von Prof. J. Seibl aufgenommen.

IR Spektren wurden auf einem BECKMAN IR 4250 Spektrometer aufgenommen.

FT-NMR Spektren wurden von Lösungen in rotierenden 10mm-Röhrchen ( $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR) oder in 5mm-Röhrchen ( $^1\text{H}$ -NMR) auf einem BRUKER HX90, WH90, HXS360 (Spektrometer des Instituts für Molekularbiologie) oder auf einem BRUKER WH400 (Spektrometer der Firma Spectrospin AG Fällanden) aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden bei 90MHz, bzw. 360MHz, die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren bei 36.43MHz, die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren bei 22.63, bzw. 100.58MHz und die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektren bei 19.34 MHz aufgenommen. Zur Feldstabilisierung auf  $^2\text{D}$  bei 13.81155MHz ( $^{31}\text{P}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^{195}\text{Pt}$ -NMR) bzw. 13.8126MHz ( $^1\text{H}$ -NMR)



diente das Deuteriumsignal des Lösungsmittels. Alle Spektren ausser die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden mit  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind grösstenteils bezüglich des Lösungsmittels berechnet worden und anschliessend auf einen externen Standard umgerechnet worden. Als Referenzen dienen dabei für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren TMS, für  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , für  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektren die Resonanzfrequenz von 19.347355MHz einer 0.8M Lösung von  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  in  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer  $\text{CDCl}_3$  Kapillare für die Feldstabilisierung. Dabei bedeuten positive Werte eine Verschiebung nach tieferem Feld vom Referenzsignal und negative Werte entsprechend einer Verschiebung nach höherem Feld. Die chemischen Verschiebungen bei Tieftemperatur-Spektren sind nicht korrigiert worden. Die Temperatur im Probenkopf betrug für normale Routine-Spektren zwischen 28 und 32°C.

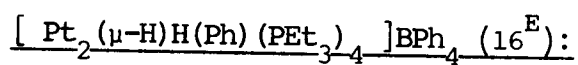
Die röntgenografischen Strukturbestimmungen wurden unter der Leitung von Prof. L. Zambonelli am Laboratorio di Strutturistica Chimica "Giordano Giacomello" in Rom durchgeführt. Die Gitterkonstanten und Intensitätsmessungen wurden auf einem automatische Computer gesteuerten Diffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> durchgeführt. Die Strukturbestimmungen erfolgten mit Hilfe der konventionellen Patterson- und Fourier-Methoden unter analogen Bedingungen wie für die bereits veröffentlichten Strukturen von Metall-PP-Komplexen<sup>9</sup>.

*trans*-[ PtHCl(PP) ] (1<sup>A</sup>):

Monokliner Einkristall, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ; Formel  $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{ClP}_2\text{Pt}$ , Formelgewicht 856.26amu; Zellkonstanten (bestimmt mit dem Verfahren der kleinsten Quadrate aus den gemessenen Wellenlängen von 15 Reflexen):  $a = 18.253(9)\text{Å}$ ,  $b = 10.583(4)\text{Å}$ ,  $c = 18.941(7)\text{Å}$ ,  $\beta = 103.88^\circ$ ,  $V = 3552.0(26)\text{Å}^3$ ; Dichte (ber):  $1.601\text{gcm}^{-3}$ ; Strahlung  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71069\text{Å}$ );  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 41.85\text{cm}^{-1}$ ; verwendete Strukturfaktoren [ $I > 3\sigma(I)$ ]: 4067 von 8963 Reflexen,  $R = 0.054$ .

*cis*-[ PtCl<sub>2</sub>(PP) ] (13<sup>A</sup>):

Trikliner Einkristall, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ; die Verbindung (13<sup>A</sup>) hat ein Mol  $\text{CHCl}_3$  im Kristallgitter eingebaut; Formel  $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{Cl}_5\text{P}_2\text{Pt}$ , Formelgewicht 1010.08; Zellkonstanten:  $a = 11.202(11)\text{Å}$ ,  $b = 11.515(9)\text{Å}$ ,  $c = 17.737(13)\text{Å}$ ,  $\alpha = 73.79(6)^\circ$ ,  $\beta = 74.40(7)^\circ$ ,  $\gamma = 66.50(6)^\circ$ ,  $V = 1982.1(23)\text{Å}^3$ , Dichte: (ber)  $1.692\text{gcm}^{-3}$ , (exp: schweben in  $\text{ZnJ}_2$ -Lösung)  $1.67(1)\text{gcm}^{-3}$ ; Kristalldimensionen:  $0.1 \times 0.2 \times 0.4\text{mm}$ , Strahlung:  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71069\text{Å}$ );  $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ :  $40.28\text{cm}^{-1}$ ; verwendete Strukturfaktoren [ $I > 3\sigma(I)$ ]: 6116 von 10047 Reflexen,  $R = 0.053$ .



Monokliner Einkristall, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Z = 4; Formel C<sub>54</sub>H<sub>87</sub>BP<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>, Formelgewicht 1261.18amu; Zellkonstanten: a = 14.297(5)Å, b = 13.078(3)Å, c = 30.301(6)Å, β = 92.80(2)°, V = 5659(3)Å<sup>3</sup>; Dichte: (ber) 1.480gcm<sup>-3</sup>, (exp) 1.45(1)gcm<sup>-3</sup>, Kristalldimensionen: 0.12 × 0.14 × 0.32mm; Strahlung: CuK<sub>α</sub>; μ(CuK<sub>α</sub>): 94.16cm<sup>-1</sup>; verwendete Strukturfaktoren [ I > 3σ(I)]: 5924 von 8787 Reflexen, R = 0.073.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

---

- 1 *R. Bau*, *Adv. Chem. Ser.*, 167, (1978).
- 2 *J. P. Jesson* in "Transition Metal Hydrides" (Ed. *E. Muettterties*) Marcel Dekker, New York, 1971, Kapitel IV.
- 3 *M. L. H. Green, D. J. Jones*, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 7, 115 (1965).
- 4 *D. M. Roundhill*, *Adv. Organomet. Chem.*, 13, 273 (1975).
- 5 *H. D. Kaesz, R. B. Saillant*, *Chem. Rev.*, 72, 231 (1972).
- 6 *H. C. Clark, C. R. Jablonski*, *Inorg. Chem.*, 13, 2213 (1974).
- 7 *H. C. Clark, C. R. Jablonski, J. Halpern, A. Montavani, T. A. Weill*, *Inorg. Chem.*, 13, 1541 (1974).
- 8 *N. J. DeStefano, D. K. Johnson, R. M. Lane, L. M. Venanzi*, *Helv. Chim. Acta* 59, 2674 (1976).
- 9 *N. J. DeStefano, D. K. Johnson, L. M. Venanzi*, *Helv. Chim. Acta* 59, 2683 (1976).
- 10 *D. K. Johnson*, private Mitteilung.
- 11 *H. C. Clark, K. R. Dixon, W. J. Jacobs*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1346 (1969).
- 12 *F. Cariati, R. Ugo, F. Bonati*, *Chem. Ind. (London)* 1714 (1964).
- 13 *L. Malatesta, M. Angoletta*, *J. Chem. Soc.*, 1186 (1957).
- 14 *R. Ugo, F. Cariati, G. LaMonica*, *Inorg. Synth.*, 11, 105 (1968).
- 15 *J. C. Bailar, H. Itatani*, *Inorg. Chem.*, 4, 1618 (1965).
- 16 *M. Giustiniani, G. Dolcetti, U. Belluco*, *J. Chem. Soc. (A)*, 2047 (1969).
- 17 *J. Chatt, B. L. Shaw*, *J. Chem. Soc.*, 5075 (1962).
- 18 *H. C. Clark, H. Kurosawa*, *J. Organomet. Chem.*, 36, 399 (1972).
- 19 *T. Miyamoto*, *J. Organomet. Chem.*, 134, 335 (1977).
- 20 *F. Cariati, R. Ugo, F. Bonati*, *Inorg. Chem.*, 5, 1128 (1966).  
*F. Bonati*, private Mitteilung.
- 21 *H. C. Clark, H. Kurosawa*, *J. Chem. Soc. (D)*, 957 (1971).
- 22 *H. C. Clark, H. Kurosawa*, *Inorg. Chem.*, 11, 1275 (1972).
- 23 *H. C. Clark, C. R. Jablonski, C. S. Wong*, *Inorg. Chem.*, 14, 1332 (1975).
- 24 *H. C. Clark, P. L. Fiess, C. S. Wong*, *Can. J. Chem.*, 55, 177 (1977).
- 25 *M. J. J. Dymarski*, Ph. D. Thesis, The University of Western Ontario London, 1978.
- 26 *P. Boron*, private Mitteilung.
- 27 *J. Chatt, P. Chini*, *J. Chem. Soc. (A)*, 1538 (1970).
- 28 *J. Chatt, L. A. Duncanson, B. L. Shaw*, *Proc. Chem. Soc. (London)* 343 (1957).
- 29 *J. Chatt, L. A. Duncanson, B. L. Shaw*, *Chem. Ind. (London)* 889 (1958).
- 30 *J. Chatt, L. A. Duncanson, B. L. Shaw, L. M. Venanzi*, *Discuss. Faraday Soc.*, 26, 131 (1958).
- 31 *F. R. Hartley*, "The Chemistry of Platinum and Palladium", Applied Science Publishers, London, 1973.

- 32 *D.K. Johnson*, Diss. ETH Zürich, 1975.
- 33 *R.C. Weast*, "Handbook of Chemistry and Physics" 54<sup>th</sup> edition, CRC Press, Cleveland, 1974.
- 34 *G. Balimann*, Diss. ETH Zürich, 1977.
- 35 *F.J.S. Reed, L.M. Venanzi*, *Helv. Chim. Acta* 60, 2804 (1977).
- 36 *S. Kägi*, Diss. ETH Zürich, in Vorbereitung.
- 37 *F. Bachechi, L. Zambonelli*, private Mitteilung.
- 38 *J. Powell, B.L. Shaw*, *J. Chem. Soc.*, 3879 (1965).
- 39 *R.H.B. Mais, P.G. Owston, A.M. Wood*, *Acta Crystallogr.*, B28, 393 (1972).
- 40 *F. Bachechi, L. Zambonelli, L.M. Venanzi*, *Helv. Chim. Acta* 60, 2815 (1977).
- 41 *P.G. Owston, J.M. Partridge, J.M. Rowe*, *Acta Crystallogr.*, 13, 246 (1960).
- 42 *R. Ros, M. Lenarda, T. Boschi, R. Roulet*, *Inorg. Chim. Acta* 25, 61 (1977).
- 43 *A. Immirzi, A. Musco*, *Inorg. Chim. Acta* 22, L35 (1977).
- 44 *A. Immirzi, G. Bombieri, L. Toniolo*, *J. Organomet. Chem.*, 118, 355 (1976).
- 45 *S. Krogsrud, L. Toniolo, U. Croatto, J.A. Ibers*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5277 (1977).
- 46 *K. Thomas, J.T. Dumlér, B.W. Renoe, C.J. Nyman, D.M. Roundhill*, *Inorg. Chem.*, 5, 1128 (1966).
- 47 *C.W. Haigh*, LAME/ Laocoon with Magnetic Equivalence, University College, Swansea.  
NMRCAL (1972) und ITRCAL (1973) von NICOLET INSTRUMENT CORPORATION, Madison USA.
- 48 *R.E. Caputo, D.K. Mak, R.D. Willett, S.G.N. Roundhill, D.M. Roundhill*, *Acta Crystallogr.*, B33, 215 (1977).
- 49 *T.W. Dingle, K.R. Dixon*, *Inorg. Chem.*, 13, 846 (1974).
- 50 *W. McFarlane*, *Chem. Commun.*, 772 (1967).
- 51 *F.A. Bovey*, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Academic Press New York and London, 1969.
- 52 *D.H. Gerlach, A.R. Kane, G.W. Parshall, J.P. Jesson, E.L. Muetterties*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3543 (1971).
- 53 *J.A. Chapoorian, J. Lewis, R.S. Nyholm*, *Nature (London)* 190, 528 (1961).
- 54 *B.L. Shaw, M.F. Uttley*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 918 (1974).
- 55 *C.J. Moulton, B.L. Shaw*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 365 (1976).
- 56 *J. Fornies, M. Green, J.L. Spencer, F.G.A. Stone*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1006 (1977).
- 57 *H.C. Clark, A.B. Goel, C.S. Wong*, *J. Organomet. Chem.*, 152, C45 (1978).
- 58 *A. Immirzi, A. Musco, G. Carturan, U. Belluco*, *Inorg. Chim. Acta* 12, L33 (1975).
- 59 *T. Yoshida, T. Yamagata, T.H. Tulip, J.A. Ibers, S. Otsuka*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2063 (1978).
- 60 *T.G. Appleton, H.C. Clark, L.E. Manzer*, *Coord. Chem. Rev.*, 10, 335 (1973).
- 61 *G.K. Barker, M. Green, T.P. Onak, F.G.A. Stone, C.B. Ungermann, A.J. Welch*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 169 (1978).

- 62 *A.J. Welch*, private Mitteilung.
- 63 *J. Jans*, Diss. ETH Zürich, in Vorbereitung.
- 64 *H.C. Clark, K.R. Dixon*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 596 (1969).
- 65 *T.G. Attig, H.C. Clark*, *Can. J. Chem.*, 53, 3466 (1975).
- 66 *R.A. Michelin, U. Belluco, R. Ros*, *Inorg. Chim. Acta* 24, L33 (1977).
- 67 *R. Ros, R.A. Michelin, R. Bataillard, R. Roulet*, *J. Organomet. Chem.*, 161, 75 (1978).
- 68 *U. Belluco*, "Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum", Academic Press London and New York, 1974.
- 69 *K. Kudo, M. Hidai, Y. Uchida*, *J. Organomet. Chem.*, 135, C33 (1977).
- 70 *R. Ros, R.A. Michelin, R. Bataillard, R. Roulet*, *J. Organomet. Chem.*, 139, 355 (1977).
- 71 *S.J. Okrasinski, J.R. Norton*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 295 (1977).
- 72 *M.A. Cairns, K.R. Dixon, M.A.R. Smith*, *J. Organomet. Chem.* 135, C33 (1977).
- 73 *J. Chatt, B.L. Shaw*, *J. Chem. Soc.*, 4020 (1959).
- 74 *A.J. Deeming, B.F.G. Johnson, J. Lewis*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1848 (1973).
- 75 *H.C. Clark, L.E. Manzer*, *Inorg. Chem.*, 10, 2699 (1971).
- 76 *H.C. Clark, J.D. Ruddick*, *Inorg. Chem.*, 9, 1226 (1970).
- 77 *M.P. Brown, J.R. Fisher, S.J. Franklin, R.J. Puddephatt, K.R. Seddon*, *J. Organomet. Chem.*, 161, C46 (1978).
- 78 *G. Bracher, D.M. Grove, L.M. Venanzi, F. Bachechi, P. Mura, L. Zambonelli*, *Angew. Chem.*, 90, 826 (1978).
- 79 *M.P. Brown, R.J. Puddephatt, M. Rashidi, K.R. Seddon*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 516 (1978).
- 80 *G. Minghetti, G. Banditelli, A.L. Bandini*, *J. Organomet. Chem.*, 139, C80 (1977).
- 81 *M.P. Brown, J.R. Fisher, S.J. Franklin, R.J. Puddephatt, K.R. Seddon*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 749 (1978).
- 82 *E.A.V. Ebsworth, B.J.L. Henner, F.J.S. Reed*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 439 (1976).
- 83 *L.E. Manzer, G.W. Parshall*, *Inorg. Chem.*, 15, 3114 (1976).
- 84 *P-K. Feng Chin, F.R. Hartley*, *Inorg. Chem.*, 15, 982 (1976).
- 85 *R.M. Alcock, F.R. Hartley, D.E. Rogers*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1070 (1973).
- 86 *R.A. Schrock, J.A. Osborn*, *Inorg. Chem.*, 9, 2339 (1970).
- 87 *A. Moor*, private Mitteilung.
- 88 *D.R. Coulson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3111 (1976).
- 89 *F.H. Allen, A. Pidcock*, *J. Chem. Soc. (A)*, 2700 (1968).
- 90 *N.M. Boag, J. Browning, C. Crocker, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, M. Murray, J.L. Spencer*, *J. Chem. Res. (S)*, 228 (1978), *J. Chem. Res. (M)*, 2962 (1978).
- 91 *J.D. Odom, L.W. Hall, P.D. Ellis*, *Org. Magn. Reson.*, 6, 360 (1974).
- 92 *H.C. Clark, J.E.H. Ward*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1741 (1974).

- 93 *M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, C. A. Tsipis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 671 (1976).*
- 94 *R. Bau, R. G. Teller, T. F. Koetzle, Acc. Chem. Res., im Druck.*
- 95 *B. Jovanović, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 195 (1974).*
- 96 *S. D. Robinson, Inorg. Chim. Acta 27, L168 (1978).*
- 97 *L. S. Benner, A. L. Balch, J. Am. Chem. Soc., 100, 6099 (1978).*
- 98 *R. Cotton, M. J. McCormick, C. D. Pannan, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 823 (1977).*
- 99 *J. M. Blacklaws, L. C. Brown, E. A. V. Ebsworth, F. J. S. Reed, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 877 (1978).*
- 100 *G. G. Mather, A. Pidecock, G. J. N. Rapsey, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2095 (1973).*
- 101 *K. Fisher, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, Angew. Chem., 85, 1002 (1973).*
- 102 *P. W. Jolly, G. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel" Vol I, Academic Press New York, 1974.*
- 103 *T. Saito, M. Nakajima, A. Kobayashi, Y. Sasaki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 482 (1978).*
- 104 *A. D. English, P. Meakin, J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc., 98, 422 (1976).*
- 105 *D. M. Grove, Ph. D. Thesis, The University of Bristol, 1976.*
- 106 *D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui, C. T. Kan, Can. J. Chem., 56, 2552 (1978).*
- 107 *M. Ciriano, M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, C. A. Tsipis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 801 (1978).*
- 108 *K. Jonas, G. Wilke, Angew. Chem., 82, 295 (1970).*
- 109 *K. S. Wong, W. R. Scheidt, J. A. Labinger, Inorg. Chem., 18, 136 (1979).*
- 110 *Gmelin, "Handbuch der anorganischen Chemie" Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 33, Teil 8, Springer Verlag Berlin, 1976.*
- 111 *M. R. Churchill, F. J. Hollander, J. R. Shapley, D. S. Foose, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 534 (1978).*
- 112 *J. R. Shapley, G. A. Pearson, M. Tachikawa, G. E. Schmidt, M. R. Churchill, F. J. Hollander, J. Am. Chem. Soc., 99, 8064 (1977).*
- 113 *L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitrprachachon, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. Woodward, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 260 (1978).*
- 114 *J. Chatt, R. S. Coffey, A. Gough, D. T. Thompson, J. Chem. Soc. (A), 190 (1968).*
- 115 *J. Schwartz, J. A. Labinger, Angew. Chem., 88, 402 (1976).*
- 116 *H. C. Clark, H. Kurosawa, J. Chem. Soc. (D), 957 (1971).*
- 117 *R. Cramer, R. V. Lindsay, J. Am. Chem. Soc., 88, 3534 (1966).*
- 118 *H. C. Clark, H. Kurosawa, Inorg. Chem., 11, 1275 (1972).*
- 119 *A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. (D), 598 (1970).*
- 120 *P. Uguagliati, W. H. Baddley, J. Am. Chem. Soc., 90, 5446 (1968).*
- 121 *T. G. Attig, H. C. Clark, C. S. Wong, Can. J. Chem., 55, 189 (1977).*
- 122 *H. C. Clark, C. S. Wong, J. Am. Chem. Soc., 100, 7073 (1978).*
- 123 *R. Ros, R. A. Michelin, R. Bataillard, R. Roulet, J. Organomet. Chem., 165, 107 (1979).*

- 124 A. F. Clemmit, F. Glockling, J. Chem. Soc. (A), 2163 (1969).
- 125 G. Bracher, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, Angew. Chem., 87, 547 (1975).
- 126 D. L. Thorn, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 100, 2079 (1978).
- 127 J. S. Rollett, "Computing Methods in Crystallography", Pergamon, Oxford, 1965.
- 128 P. B. Hitchcock, B. Jacobson, A. Pidcock, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2043 (1977).
- 129 B. Kellenberger, Diss. ETH Zürich, in Vorbereitung.
- 130 G. G. Messmer, E. L. Amma, J. A. Ibers, Inorg. Chem., 6, 725 (1967).
- 131 H. C. Clark, P. L. Fiess, C. S. Wong, Can. J. Chem., 55, 177 (1977).
- 132 H. C. Clark, C. S. Wong, J. Am. Chem. Soc., 96, 7213 (1974).
- 133 T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., 93, 3350 (1971).
- 134 H. C. Clark, H. Kurosawa, Inorg. Chem., 12, 357 (1973).
- 135 N. Chandhury, R. J. Puddephatt, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 915 (1976).
- 136 H. C. Clark, C. S. Wong, J. Organomet. Chem. 92, C31 (1975).
- 137 D. M. Grove, private Mitteilung.
- 138 L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, D. W. Meek, J. L. Peterson, J. Organomet. Chem., 146, C26 (1978).
- 139 B. Jovanović, L. Manojlović-Muir, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1176 (1972).
- 140 C. A. Tolman, A. D. English, L. E. Manzer, Inorg. Chem., 14, 2353 (1975).
- 141 L. J. Guggenberger, Inorg. Chem., 12, 499 (1973).
- 142 C. A. Tolman, W. C. Seichl, J. Am. Chem. Soc., 96, 2774 (1974).
- 143 M. A. M. Meester, D. J. Stufkens, K. Vrieze, Inorg. Chim. Acta 21, 251 (1977).
- 144 M. Harada, Y. Kai, N. Yosuka, N. Kasai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 3472 (1976).
- 145 S. Cenini, R. Ugo, G. LaMonica, J. Chem. Soc. (A), 409 (1971).
- 146 M. Green, J. A. K. Howard, P. Mitrprachachon, M. Pfeffer, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. Woodward, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 306 (1979).
- 147 F. A. Allen, A. Pidcock, J. Chem. Soc. (A), 2700 (1968).
- 148 M. Green, D. M. Grove, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2228 (1977).
- 149 J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. (D), 1352 (1971).
- 150 M. H. Chisholm, W. S. Johns, Inorg. Chem., 14, 1189 (1975).
- 151 L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. Walker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1279 (1976).
- 152 A. N. Caldwell, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2265 (1977).
- 153 L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, J. Organomet. Chem., 142, 265 (1977).
- 154 F. Vögtle, P. Neumann, Top. Curr. Chem., 48, 67 (1974).
- 155 G. Hohner, F. Vögtle, Top. Curr. Chem., 74, 1 (1978).
- 156 E. Baumgartner, Diss. ETH Zürich, in Vorbereitung.

- 159 *R.W. Kunz*, Diss. ETH Zürich, in Vorbereitung.
- 160 *I.V. Gavrilova, M.I. Gel'fman, N.V. Ivannikova, V.V. Razumovski*, Russ. J. Inorg. Chem., 16, 596 (1971).
- 161 *M. Giustiniani, G. Dolcetti, U. Belluco*, J. Chem. Soc. (A), 2047 (1969).
- 162 *M.J. Church, M.J. Mays*, J. Chem. Soc. (A), 3047 (1968).
- 163 *P.M. Treichel, K.P. Wagner, R.W. Hess*, Inorg. Chem., 12, 1471 (1973).
- 164 *J.D. Kennedy, W. McFarlane, R.J. Puddephatt, P.J. Thompson*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 874 (1976).
- 165 *G.W. Bushnell, K.R. Dixon, R.G. Hunter, J.J. McFarland*, Can. J. Chem., 50, 3694 (1972).
- 166 *G.W. Bushnell*, Can. J. Chem., 56, 1773 (1978).
- 167 *A. Albinati, A. Musco, G. Carturan, G. Strukul*, Inorg. Chim. Acta 18, 219 (1976).
- 168 *E. Baumgartner, G. Bracher, R. Holderegger, R.W. Kunz, H. Mutschli, M.L. Pasquier*, unveröffentlichte Arbeiten.
- 169 *P.S. Pregosin, R.W. Kunz*, NMR, Basic Principles and Progress, 16 (1979).
- 170 *J.T. Dumler, D.M. Roundhill*, J. Organomet. Chem., 30, C35 (1971).
- 171 *C.Y. Nyman, C.E. Wymore, G. Wilkinson*, Chem. Commun., 407 (1967).
- 172 *F. Cariati, R. Mason, G.B. Robertson, R. Ugo*, Chem. Commun., 408 (1967).
- 173 *C.D. Cook, G.S. Jauhal*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3066 (1967).
- 174 *H.C. Clark, K.R. Dixon, W.J. Jacobs*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2259 (1968).
- 175 *S.H. Mastin*, Inorg. Chem., 13, 1003 (1974).
- 176 *J. Chatt, B.L. Shaw*, J. Chem. Soc., 705 (1959).
- 177 *D.A. Slack, M.C. Baird*, Inorg. Chim. Acta 24, 277 (1977).
- 178 *D.M. Adams, J. Chatt, B.L. Shaw*, J. Chem. Soc., 2047 (1960).
- 179 *J. Soulié, J.Y. Lallemant, R.C. Rao*, Org. Magn. Reson., 12, 67 (1979).
- 180 *R.R. Dean, J.C. Green*, J. Chem. Soc. (A), 3047 (1968).
- 181 *D.W.W. Anderson, E.A. V. Ebsworth, D.W.H. Rankin*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2370 (1973).
- 182 *G. Bracher, D.M. Grove, P.S. Pregosin, L.M. Venanzi*, Angew. Chem., 91, 169 (1979).



## A N H A N G

### A. SUBSTANZENVERZEICHNIS

Es sind nicht alle Verbindungen vollständig nach klassischer Art isoliert und anschliessend mit sämtlichen möglichen Analysen charakterisiert worden. Manche erwähnte Verbindungen sind einfach zu Vergleichszwecken herangezogen worden und aus Zeitgründen, bzw. Unbedeutsamkeit der Charakterisierung oder mangels genügender Stabilität nicht isoliert worden. Das Substanzenverzeichnis soll Auskunft geben, wie weit die Verbindungen charakterisiert worden, bzw. wo die entsprechenden physikalischen Angaben zu finden sind. Die Verbindungen sind mit einem Index versehen worden, der durch die ganze Abhandlung hindurch immer gleich bleibt. Die erste Kolonne nach der entsprechenden Substanzformel gibt Aufschluss über die Herstellungsart, und in den darauffolgenden sind die physikalischen Daten zusammengestellt, d.h. es wird ersichtlich, wie weit die einzelnen Verbindungen charakterisiert worden, bzw. wo die entsprechenden physikalischen Angaben zu finden sind. Das Substanzenverzeichnis umfasst die folgenden Kolonnen:

Index (I)/ Substanz (S)/ Herstellungsart (H)/ Mikroanalyse (M)/  $^{31}\text{P}$ -NMR (P)/  $^1\text{H}$ -NMR (H)/  $^{13}\text{C}$ -NMR (C)/  $^{195}\text{Pt}$ -NMR (Pt)/ IR.

Es sind dabei folgende Abkürzungen verwendet worden:

S...	Die Verbindung ist auf Seite ... beschrieben.
Index	Die Substanz ist analog zu der durch den Index bezeichneten Verbindung hergestellt worden.
Literaturzitat	Die entsprechende oder eine analoge Verbindung ist in der angegebenen Literaturstelle beschrieben.
L	Die Verbindung ist nicht isoliert worden, sondern nur in Lösung charakterisiert worden.
X	durchgeführt, aber in der Abhandlung nicht erwähnt.
K	Von der Verbindung ist eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt worden.
leer	nicht durchgeführt.

Die Substanzen sind nach Phosphenen geordnet, die durch Buchstaben symbolisiert werden, die in den Indizes der Komplexe wieder zu finden sind:

PP	A
$\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	B

PPh <sub>3</sub>	C
PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	D
PEt <sub>3</sub>	E
PCy <sub>3</sub>	F
PPh <sub>2</sub> Me	G
PPhMe <sub>2</sub>	H
PBz <sub>3</sub>	I
dppe	K
dppm	L

I	S	H	M	<sup>31</sup> P	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>195</sup> Pt	IR
(A)	PP	S.160	8	8	8			8
(1 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtHCl(PP)] / K S.24	S.10/S.168	S.31	S.20	S.16			S.16
(2 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtHJ(PP)]	S.12/S.168	S.31	S.29	S.29			S.31
(3 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(NO <sub>3</sub> )(PP)]	S.12/S.168	S.31	S.29	S.29			S.31
(4 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(ac)(PP)] BF <sub>4</sub>	S.13/S.169	S.31	S.29	S.29			S.31
(5 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CH <sub>3</sub> CN)(PP)] BF <sub>4</sub>	(4 <sup>A</sup> )	S.31	S.29	S.29			S.31
(6 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(H <sub>2</sub> O)(PP)] BF <sub>4</sub>	L/(7 <sup>E</sup> )	S.29	S.29	S.29			S.31
(7 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(PP)] BF <sub>4</sub>	118/119	S.29	S.29	S.29			
(8 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CO)(PP)] BF <sub>4</sub>	S.14/S.168	S.31	S.29	S.29			S.31
(9 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CN)(PP)]	(4 <sup>E</sup> )	S.29	S.29	S.29			S.31
(10 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtH(PPh <sub>3</sub> )(PP)] BF <sub>4</sub>	S.168	S.31	S.29/S.38	S.29/S.156			S.31
(11 <sup>A</sup> )	<i>o</i> -[PtH(PPh <sub>3</sub> )(PP)] BF <sub>4</sub>	S.169	S.31	S.29/S.39	S.29/S.41/S.156			S.31
(12 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtCl <sub>2</sub> (PP)]	9	9	9	S.175			
(13 <sup>A</sup> )	<i>o</i> -[PtCl <sub>2</sub> (PP)] / K S.145	S.170	X	X	S.155			
(14 <sup>A</sup> )	<i>o</i> -[Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (PP)]	S.130		S.133				
(15 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[PtJ <sub>2</sub> (PP)]	9	9	9	9			
(16 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(ac)(PP)] BF <sub>4</sub>	L/(4 <sup>A</sup> )/S.170	S.111	S.112	S.112			
(17 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CO)(PP)] BF <sub>4</sub>	S.170	S.170S.111	S.112	S.112			
(18 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> CN)(PP)] BF <sub>4</sub>	(4 <sup>A</sup> )	S.111	S.112	S.112			
(19 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(NO <sub>3</sub> )(PP)]	L/(3 <sup>E</sup> )	S.111	S.112	S.112			
(20 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> O)(PP)] BF <sub>4</sub>	L	S.111	S.112	S.112			
(21 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(PP)] BF <sub>4</sub>	L	S.111	S.112	S.112			
(22 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl(PP)]	S.170	S.171S.111	S.108	S.108			
(23 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )(ac)(PP)] BF <sub>4</sub>	L	X	X	X			
(24 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )(ac)(PP)] BF <sub>4</sub>	L	X	X	X			
(25 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )(CO)(PP)] BF <sub>4</sub>	(17 <sup>A</sup> )	X	X	X			
(26 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )(ac)(PP)] BF <sub>4</sub>	L	X	X	X			
(27 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )(CO)(PP)] BF <sub>4</sub>	(17 <sup>A</sup> )	X	X	X			
(28 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(ac)(PP)] BF <sub>4</sub>	L	X	X	X			
(29 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CO)(PP)] BF <sub>4</sub>	L	X	X	X			
(30 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Cl(PP)]	L	X	X	X			
(31 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )(ac)(PP)] BF <sub>4</sub>	L	X	X	X			
(32 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(PP)]	L	X	X	X			
(33 <sup>A</sup> )	[Pt(C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> )(P <sup>o</sup> P)] BF <sub>4</sub>	L	S.141	S.141	S.141			
(34 <sup>A</sup> )	[Pt(C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> )(P <sup>p</sup> P)] BF <sub>4</sub>	L	S.141	S.141	S.141			
(35 <sup>A</sup> )	<i>o</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )(PP)] BF <sub>4</sub>	L	S.141	S.141	S.141			
(36 <sup>A</sup> )	<i>o</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )Cl(PP)]	S.171	S.171S.121	S.124	S.124			
(37 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )Cl(PP)]	L	S.121	S.121	S.121			S.171
(38 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> CN)(PP)] BF <sub>4</sub>	S.171	S.171S.122	S.171	S.171			S.172
(39 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )(NO <sub>3</sub> )(PP)]	(47 <sup>E</sup> )	S.122	S.122	S.122			S.172
(40 <sup>A</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )(ac)(PP)] BF <sub>4</sub>	(51 <sup>E</sup> )	S.122	S.122	S.122			S.172
(41 <sup>A</sup> )	[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(PP)]	137	137	137	137			
(42 <sup>A</sup> )	[Pt(CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub> )(PP)]	S.128	137	S.129	S.129			
(43 <sup>A</sup> )	[Pt(PPh <sub>3</sub> )(PP)]	S.172	S.172S.172	137	137			

I	S	H	M	<sup>31</sup> P	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>195</sup> Pt	IR
(B)	<b>PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph</b>							
(1 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtHCl(P) <sub>2</sub> ]	S.172		S.31 S.30	S.30			S.31
(2 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtHJ(P) <sub>2</sub> ]	(1 <sup>C</sup> )		S.31 S.30	S.30			S.31
(3 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtH(NO <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ]	(3 <sup>A</sup> )		S.30				
(4 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtH(ac)(P) <sub>4</sub> ] BF <sub>4</sub>	(4 <sup>A</sup> )		S.31 S.30	S.30			
(5 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CH <sub>3</sub> CN)(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	(4 <sup>A</sup> )		S.31 S.30	S.30			S.31
(6 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtH(H <sub>2</sub> O)(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	L/(7 <sup>E</sup> )		S.30	S.30			
(7 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	L/(7 <sup>G</sup> )		S.30				
(8 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CO)(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	L		S.30				
(9 <sup>B</sup> )	[PtH(P) <sub>3</sub> ] BF <sub>4</sub>	L		S.30				
(10 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(ac)(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	L/(16 <sup>A</sup> )/(4 <sup>A</sup> )	X	S.111				
(11 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	L/(7 <sup>G</sup> )		S.111				
(12 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> O)(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	L/(7 <sup>E</sup> )		S.111				
(13 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CO)(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	(17 <sup>A</sup> )		S.111	S.112			
(14 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl(P) <sub>2</sub> ]	(22 <sup>A</sup> )		S.111				
(15 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(NO <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ]	L/(31 <sup>E</sup> )		S.111				
(16 <sup>B</sup> )	<i>c</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	L/(35 <sup>A</sup> )		121				
(17 <sup>B</sup> )	<i>c</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )Cl(P) <sub>2</sub> ]	L		121				
(18 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )Cl(P) <sub>2</sub> ]	L		S.122				
(19 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> CN)(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	L/(47 <sup>E</sup> )		S.122				
(20 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )(NO <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ]	L(51 <sup>E</sup> )		S.122				
(21 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[PtCl <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]	10	10	10	10			
(22 <sup>B</sup> )	<i>c</i> -[PtCl <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]	S.173	10	10				
(23 <sup>B</sup> )	<i>t</i> -[Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]	X	X	X	X			
(C)	<b>PPh<sub>3</sub></b>							
(1 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtHCl(P) <sub>2</sub> ]	15/17	17	X	171			S.15
(2 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtHJ(P) <sub>2</sub> ]	17	17	X	171			S.15
(3 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtH(NO <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ]	17	17	X				17
(4 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtH(P) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> / K 48	(3 <sup>A</sup> )	X	S.37	S.37/S.156			
(5 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtH(ac)(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	(4 <sup>A</sup> )						
(6 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CH <sub>3</sub> CN)(P) <sub>2</sub> ] BF <sub>4</sub>	(4 <sup>A</sup> )						
(7 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	160		X	X			160
(8 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CF <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ]	66		S.47	S.47			S.47
(9 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtH(CH <sub>2</sub> CN)(P) <sub>2</sub> ] / K 42	70		S.47	S.47			S.47
(10 <sup>C</sup> )	<i>c</i> -[PtH(CH <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ]	L/69		S.47	S.47			
(11 <sup>C</sup> )	[Pt <sub>2</sub> (μ-H) <sub>2</sub> H(P) <sub>4</sub> ] BF <sub>4</sub>	S.173		S.173S.93	S.91		S.91	X
(12 <sup>C</sup> )	[Pt(P) <sub>4</sub> ]	14		X				
(13 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtCl <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]			X				175
(14 <sup>C</sup> )	<i>c</i> -[PtCl <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]	S.173		X	S.155			175
(15 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[PtJ <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]			X				
(16 <sup>C</sup> )	<i>c</i> -[PtJ <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]			X				
(17 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]							
(18 <sup>C</sup> )	<i>c</i> -[Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]	172/173		172/173 S.133				173
(19 <sup>C</sup> )	[Pt(CO) <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]			X				
(20 <sup>C</sup> )	[Pt(CO <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ] / K 173	171		171/172 X				171
(21 <sup>C</sup> )	[Pt(μ-OH) <sub>2</sub> (P) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	165		165	165			165
(22 <sup>C</sup> )	[Pd(μ-OH) <sub>2</sub> (P) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	165		165	165			165
(23 <sup>C</sup> )	<i>t</i> -[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl(P) <sub>2</sub> ]	(118)		X				

I	S	H	M	<sup>31</sup> P	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>195</sup> Pt	IR
(24 <sup>C</sup> )	$c-[Pt(C_2H_5)(CF_3)(P)_2]$	66						
(25 <sup>C</sup> )	$c-[Pt(CH(CH_2CH_3)COOCH_3)(P)_2] ClO_4$	134	134		134			134
(D)	$PPh_2CH_2C_2H_5$	X		X				
(1 <sup>D</sup> )	$c-[PtCl_2(P)_2]$	S.173		177	X			X
(E)	$PEt_3$							
(1 <sup>E</sup> )	$t-[PtHCl(P)_2]$	17	17	S.44	S.44		179/181	17
(2 <sup>E</sup> )	$t-[PtHJ(P)_2]$	17	17	169	17		181	17
(3 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(NO_3)(P)_2]$	17	17	169	17		180	S.15
(4 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(CN)(P)_2]$	17	17	169	64/99		99	S.15
(5 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(ac)(P)_2] BF_4$	131			131			
(6 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(MeOH)(P)_2] BF_4$	131						
(7 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(H_2O)(P)_2] BF_4$	131			131			
(8 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(CO)(P)_2] BF_4$	64	64/74		74			64
(9 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(C_2H_4)(P)_2]$	74	74		74			74
(10 <sup>E</sup> )	$[PtH(P)_3] BF_4$	64/161	64	99	99			162
(11 <sup>E</sup> )	$t-[PtH_2(P)_2]$	S.43/61		S.44	S.44			
(12 <sup>E</sup> )	$c-[PtH_2(P)_2]$							
(13 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(Ph)(P)_2]$	S.51		S.52	S.51/S.65			
(14 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(CH_2COOCH_3)(P)_2]$	L/S.54/S.174		S.49	S.49	S.51		
(15 <sup>E</sup> )	$t-[PtH(C_6F_5)(P)_2]$	56	56	56	56			
(16 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-H)(H)Ph(P)_4]^+$ / K S.74	S.54/S.174		S.62	S.62	S.70	S.70	
(17 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-H)(H)Me(P)_4]^+$	L/S.85		S.85	(S.86)			
(18 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-H)(H)_2(P)_4]^+$	L/S.87		S.87	S.87			
(19 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-H)_2Ph(P)_4]^+$	(11 <sup>C</sup> )		S.96	S.96			
(20 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-H)_2(H)(P)_4]^+$	(11 <sup>C</sup> )		S.94				
(21 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-H)_2(H)(P)_2(PPh_3)_2]^+$	(11 <sup>C</sup> )		S.94				
(22 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-PH_2)(H)_2(P)_4]^+$	82	82	82	82			82
(23 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-CN)(H)_2(P)_4]^+$	83	83	X	83			83
(24 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH_3)Cl(P)_2]$	176	176	89/169	89			178
(25 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH_3)Cl(P)_2]$	176	176	89/164/169	89			178
(26 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH_3)(NO_3)(P)_2]$	176	176	89/169	89			178
(27 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH_3)(CN)(P)_2]$	163/178	163	169	89/163			163/178
(28 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH_3)_2(P)_2]$	176	176	89	89			
(29 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_2H_5)Cl(P)_2]$	6/17/73/114/118	17					
(30 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_2H_5)Br(P)_2]$	114	114					114
(31 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_2H_5)(NO_3)(P)_2]$	6,23	23					23
(32 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_2H_5)(CO)(P)_2]^+$	23	23		23			23
(33 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH_2CH_2CH_3)Cl(P)_2]$	114	114					
(34 <sup>E</sup> )	$[Pt(C_8H_{13})(P)_2] BPh_4$	74	74	S.137	S.140	S.139		
(35 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_6H_5)Cl(P)_2]$	73	73	89	S.65	88		
(36 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(C_6H_5)Cl(P)_2]$	73	73	89		88		
(37 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_6H_5)Br(P)_2]$		X	X				
(38 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_6H_5)(NO_3)(P)_2]$	82/(3 <sup>E</sup> )	X	X				
(39 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_6H_5)(ac)(P)_2] BF_4$	(5 <sup>E</sup> )		87				
(40 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(C_6H_5)_2(P)_2]$	73	73	89		88		
(41 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_6H_5)_2(P)_2]$	64,73		S.82	S.65	88		
(42 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(C_6H_5)(CH_2CH_2COOCH_3)(P)_2]$	L		S.82				
(43 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH(CH_3)COOCH_3)Cl(P)_2]$	L		S.122				
(44 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH_2CH_2COOC(CH_3)_3)(NO_3)(P)_2]$	L		S.122				

I	S	H	M	<sup>31</sup> P	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>195</sup> Pt	IR
(45 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH(CH_3)(COOC(CH_3)_3)(NO_3)(P)_2)]$	L		S.122				
(46 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)(P)_2]BF_4$	74	74	S.121	74			74
(47 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)(P)_2]BF_4$	S.174		S.121				
(48 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH(OOCH_3)CH_2COOCH_3)(P)_2]BF_4$	L		S.121				
(49 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)Cl(P)_2]$	L		S.121				
(50 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)(NO_3)(P)_2]$	132	132	S.121	132			132
(51 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)(NO_3)(P)_2]$	L		S.122		S.134		
(52 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH(CH_3)COOCH_3)(NO_3)(P)_2]$	L		S.121				
(53 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH(CH_3)COOCH_3)(NO_3)(P)_2]$	L		S.122	S.134			
(54 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH_2CH_2COOC(CH_3)_3)(NO_3)(P)_2]$	L		S.121				
(55 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH(CH_3)COOC(CH_3)_3)(NO_3)(P)_2]$	L		S.121				
(56 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH(OOCH_3)CH_2COOCH_3)(NO_3)(P)_2]$	L		S.121				
(57 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH(OOCH_3)CH_2COOCH_3)Cl(P)_2]$	L		S.121				
(58 <sup>E</sup> )	$t-[Pt(CH_2CH_2COOCH_3)Cl(P)_2]$	L		S.122				
(59 <sup>E</sup> )	$c-[Pt(CH(CH_3)COOCH_3)Cl(P)_2]$	L		S.121				
(60 <sup>E</sup> )	$c-[PtCl_2(P)_4]$	73		169	S.155	181	178	
(61 <sup>E</sup> )	$t-[PtCl_2(P)_2]$			169			179/181	178
(62 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-OH)_2(P)_4]^{2+} / K 166$	165	165	X	165			165
(63 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-Cl)_2(P)_4]^{2+}$	174	174	87				174
(64 <sup>E</sup> )	$[Pt_2(\mu-COD)(P)_4]$	61						
(65 <sup>E</sup> )	$[Pt(CH(COOCH_3)=CH(COOCH_3)(P)_2]$	L		S.135				
(F)	<b>PCy<sub>3</sub></b>							
(1 <sup>F</sup> )	$t-[PtHCl(P)_2]$	19	19	S.44	S.44			19
(2 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(NO_3)(P)_2]$	19	19		19			19
(3 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(CN)(P)_2]$	19	19		19			19
(4 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(MeOH)(P)_2]^+$	65						65
(5 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(CO)(P)_2]^+$	65	65		65			65
(6 <sup>F</sup> )	$t-[PtH_2(P)_2] / K 58$	56/57		S.44	S.44			57
(7 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(CH_3)(P)_2]$	57						
(8 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(CH_2CH_3)(P)_2]$	69			S.47			S.47
(9 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(CH_2CH_2CH_2CH_3)(P)_2]$	57						
(10 <sup>F</sup> )	$[PtH(P)_3]$	25	25	25	25			25
(11 <sup>F</sup> )	$[Pt_2(\mu-H)_2(H)(P)_4] BF_4$	(11 <sup>C</sup> )		S.94				
(12 <sup>F</sup> )	$[Pt_2(\mu-H)_2(H)(P)_2(PPh_3)_2] BF_4$	(11 <sup>C</sup> )		S.94				
(13 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(PET_3)(P)_2]$	65	65		65			65
(14 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(PPh_3)(P)_2]^+$	25	25		25			25
(15 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(PPh_2Me)(P)_2]^+$	25	25		25			25
(16 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(PPhMe_2)(P)_2]^+$	25	25		25			25
(17 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(OOCH)(P)_2] / K 43$	43			43			43
(18 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(OOCOCH_3)(P)_2] / K 43$	43			43			43
(19 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(SCS)(P)_2] / K 167$	67	167		167			167
(20 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(C_6F_5)(P)_2]$	56	56	S.47	S.47			S.47
(21 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(OC_6F_5)(P)_2]$	56	56	56	56			56
(22 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(OC_6H_5)(P)_2]$	56	56	S.47	S.47			S.47
(23 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(C_6F_3H_3)(P)_2]$	56	56	S.47	56			S.47
(24 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(C_6F_2H_4)(P)_2]$	56	56	56				56
(25 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(DMAH)(P)_2]$	57			57			57
(26 <sup>F</sup> )	$t-[PtH(C_4F_6H)(P)_2]$	57			57			57
(27 <sup>F</sup> )	$t-[Pt(C_6H_5)Cl(P)_2]$							

I	S	H	M	<sup>31</sup> P	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>195</sup> Pt	IR
(G)	PPh <sub>2</sub> Me							
(1 <sup>G</sup> )	t-[PtHCl(P) <sub>2</sub> ]	18		18	18			18
(2 <sup>G</sup> )	t-[PtHJ(P) <sub>2</sub> ]	18		18	18			18
(3 <sup>G</sup> )	t-[PtH(NO <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ]	18		18	18			18
(4 <sup>G</sup> )	t-[PtH(CN)(P) <sub>2</sub> ]	18		18	18			18
(5 <sup>G</sup> )	t-[PtH(ac)(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	18/118			18/118			18
(6 <sup>G</sup> )	[PtH(P) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>			18/118	18/118			18/118
(7 <sup>G</sup> )	t-[PtH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	118			118			
(8 <sup>G</sup> )	t-[Pt(CH <sub>3</sub> )Cl(P) <sub>2</sub> ]	176						
(9 <sup>G</sup> )	t-[Pt(CH <sub>3</sub> )Br(P) <sub>2</sub> ]	176						
(10 <sup>G</sup> )	c-[Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]	176						
(11 <sup>G</sup> )	t-[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl(P) <sub>2</sub> ]	118		118				118
(12 <sup>G</sup> )	t-[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Br(P) <sub>2</sub> ]	118		118				118
(13 <sup>G</sup> )	t-[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(NO <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ]	118		118				118
(14 <sup>G</sup> )	t-[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(ac)(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	118			118			
(15 <sup>G</sup> )	c-[Pt(CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	134		134	134			134
(16 <sup>G</sup> )	c-[Pt(CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	134		134	134			134
(17 <sup>G</sup> )	c-[PtCl <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]	(22 <sup>B</sup> )		169/177				
(18 <sup>G</sup> )	t-[PtCl <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]							
(H)	PPhMe <sub>2</sub>							
(1 <sup>H</sup> )	t-[PtHCl(P) <sub>2</sub> ]	18		18				18
(2 <sup>H</sup> )	t-[PtH(CN)(P) <sub>2</sub> ]			18				
(3 <sup>H</sup> )	[PtH(P) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>			18	18			18
(4 <sup>H</sup> )	t-[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl(P) <sub>2</sub> ]	118		118				118
(I)	PBz <sub>3</sub>							
(1 <sup>I</sup> )	t-[PtHCl(P) <sub>2</sub> ]	19		19	19			19
(2 <sup>I</sup> )	t-[PtHJ(P) <sub>2</sub> ]	19		19	19			19
(3 <sup>I</sup> )	t-[PtH(CN)(P) <sub>2</sub> ]	19		19	19			19
(4 <sup>I</sup> )	t-[PtH(NO <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ]	19		19	19			19
(5 <sup>I</sup> )	t-[PtH <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ]	19			19			19
(6 <sup>I</sup> )	t-[PtH(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	19		19?	19			19?
(7 <sup>I</sup> )	t-[PtH(CH <sub>3</sub> CN)(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	19		19	19			19
(8 <sup>I</sup> )	[PtH(P) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	19		19	19			19
(9 <sup>I</sup> )	t-[PtH(PPh <sub>3</sub> )(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	19		19	19			19
(10 <sup>I</sup> )	t-[PtH(PPh <sub>2</sub> Me)(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	19		19	19			19
(11 <sup>I</sup> )	t-[PtH(PPhMe <sub>2</sub> )(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	19		19	19			19
(12 <sup>I</sup> )	t-[PtH(CO)(P) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	19		19	19			19
(K)	dippe							
(1 <sup>K</sup> )	c-[PtHCl(dippe)]	124		124				124
(2 <sup>K</sup> )	c-[PtH(CF <sub>3</sub> )(dippe)]	66						66
(3 <sup>K</sup> )	c-[PtH(CH <sub>2</sub> CN)(dippe)]	70		S.47	S.47			S.47
(4 <sup>K</sup> )	c-[Pt <sub>2</sub> (μ-H)(H) <sub>2</sub> (dippe)]	80		80	63	80		80
(5 <sup>K</sup> )	c-[Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dippe)]	177		177	177			
(6 <sup>K</sup> )	c-[Pt(CH <sub>3</sub> )Cl(dippe)]	177		177				
(7 <sup>K</sup> )	c-[PtCl <sub>2</sub> (dippe)]	177		169				
(L)	dppm							
(1 <sup>L</sup> )	c-[Pt <sub>2</sub> (μ-H)(H) <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	79		79	79	S.65		79
(2 <sup>L</sup> )	c-[Pt <sub>2</sub> (μ-H)Cl <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	79		79	79	S.65		79
(3 <sup>L</sup> )	c-[Pt <sub>2</sub> (μ-Cl)(H) <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	79		79	79	S.65		79

## B. Zusammenfassung

---

Die vorliegende Abhandlung ist in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil behandelt die Herstellung und Charakterisierung von verschiedenen Typen von Platin(II)-Hydrid-Verbindungen. Der zweite Teil ist der Olefin-Einschiebung gewidmet.

Der zweizählige Ligand 2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren (PP) ist verwendet worden, um eine Reihe von neuen Platin-Hydrid-Komplexen mit der allgemeinen Formel  $trans-[PtH(X)(PP)]^{(+)}$  ( $X =$  neutraler oder anionischer Ligand) herzustellen. PP ist zur Bildung von quadratisch-planaren Metall-Komplexen entwickelt worden, in denen der zweizählige Ligand ausschliesslich *trans*-ständig koordiniert ist. Die erhaltenen Verbindungen sind vor allem mit Hilfe der  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR Spektroskopie charakterisiert und analysiert worden und mit ähnlichen Verbindungen mit entsprechend einzähligen Liganden verglichen worden. Die Röntgenstruktur-Daten von  $trans-[PtHCl(PP)]$ , einem typisch quadratisch-planarem Komplex von PP, sind zusammengestellt und besprochen worden.

Eine Reihe von einkernigen Komplexen vom Typ  $trans-[PtH(R)(PEt_3)_2]$  ( $R =$  Hydrid, Alkyl oder Aryl), die allgemein als unstabil bezeichnet worden sind, ist in Lösung mit Hilfe der NMR Technik identifiziert worden.

Die neuartige zweikernige Platin-Hydrid-Verbindung  $[Pt_2(\mu-H)H(Ph)(PEt_3)_4]BPh_4$  ist aus  $trans-[PtH(NO_3)(PEt_3)_2]$  und  $NaBPh_4$  als Phenylierungsmittel hergestellt und sämtliche möglichen NMR-Spektren ( $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{31}P$ - und  $^{195}Pt$ -NMR) eingehend erläutert worden. Die molekulare Struktur dieses zweikernigen Hydrid-Komplexes ist mit Hilfe einer Röntgenstruktur-Analyse abgeklärt worden. Die gefundene Geometrie weist auf eine einfach-verbrückte, gekrümmte M-H-M Bindung hin. Auch wenn die Hydrid-H-Atomlagen nicht lokalisiert werden konnten, ist es gelungen, mit Hilfe der  $^1H$ -NMR Spektroskopie die Hydrid-H-Atome eindeutig zu identifizieren.

Die Weiterentwicklung dieses neuen Gebietes der Hydrid-Chemie führte zu weiteren zweikernigen Komplexen  $[Pt_2(\mu-H)H(R)(PEt_3)_4]^+$  ( $R =$  Hydrid, Methyl) und  $[(R)Pt(L)_2(\mu-H)_2Pt(L')_2]^+$  ( $R =$  Hydrid, Aryl;  $L =$  tertiäres Phosphin). Die letzte Gruppe von Verbindungen ist erwähnenswert, weil dort sowohl ein vier- und ein fünffach koordiniertes Platin-Atom im gleichen Molekül vorhanden sind.

Im zweiten Teil der Abhandlung ist eine genaue Studie der Olefin-Einschiebungsreaktion



durchgeführt worden, ausgehend von Verbindungen vom Typ  $\text{trans-}[\text{PtHX(L)}_2]^{(+)}$ . Unter Verwendung von Äthylen und Methylacrylat als hauptsächlichste olefinische Reagentien, ist der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von Lösungsmittel, der X-Gruppe und dem Phosphin L untersucht worden.

Verschiedene neue Platin-Alkyl-Komplexe sind beschrieben worden, darunter die Verbindung  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{PEt}_3)_2]\text{BPh}_4$ , welche aus  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{NO}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  und Cycloocta-1,5-dien erhalten wird.

Die Einschiebung von Methylacrylat in die Platin-Hydrid Bindung von  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{Aceton})(\text{PP})]\text{BF}_4$  führte zu einkernigen *cis*-koordinierenden Platin-Alkyl-Komplexen. Dass dabei wirklich *cis*-Komplexe entstehen können, ist mit der Herstellung von  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PP})]$  gezeigt worden. Von dieser Verbindung ist eine Kristallstruktur-Analyse durchgeführt worden. Es zeigte sich, dass dabei das Liganden-Gerüst stark gespannt ist und zwei der Phenyl-Gruppen grafit-ähnlich gepackt sind. Dieses Merkmal konnte auch in Lösung mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie beobachtet werden.



## C. ABSTRACT

The bidentate ligand 2,11-bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthrene (PP), designed to span *trans* coordination in square planar complexes, has been used to form compounds of the general type  $trans-[PtH(X)(PP)]^{(+)}$  (X = neutral or anionic ligand).  $^1H$ - and  $^{31}P$ -NMR parameters were used extensively to assist characterization of the complexes and where possible these data were compared with those from analogous species containing monodentate tertiary phosphine ligands. The X-ray crystal structure data of  $trans-[PtHCl(PP)]$ , a typical square planar complex of ligand PP, is presented and discussed.

Some mononuclear complexes of the type  $trans-[PtH(R)(PEt_3)_2]$  (R = hydride, alkyl or aryl substituent) have been identified in solution using NMR techniques.

The novel binuclear platinum(II)-hydride  $[Pt_2(\mu-H)H(Ph)(PEt_3)_4]BPh_4$  has been synthesized and fully discussed ( $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{31}P$ - and  $^{195}Pt$ -NMR). The molecular structure of this compound was confirmed by an X-ray diffraction study. Although the hydride atoms could not be located, the found geometry indicates the presence of a single bent M-H-M bond; the first time this linkage has been identified in a complex of the group VIII metals.

An account of the extension of this chemistry into the preparation of the unusual binuclear platinum(II)-hydrides of general formula  $[(R)Pt(L)_2(\mu-H)_2Pt(L')_2]^+$  (R = hydride or aryl substituent, L = tertiary phosphine) is given; these species are noteworthy in that a four- and a five-coordinate platinum atom are presented in the same molecule.

In the second part of the work the reaction of olefins with square planar platinum-hydride complexes ( $trans-[PtH(X)(L)_2]^{(+)}$ ) is investigated. Using ethylene and methylacrylate as the principal olefinic reagents, the manner in which this reaction is affected by the solvent, the X-group, and the nature of the phosphine L is described.

Many previously unreported platinum-alkyl complexes are reported, including the  $\pi$ -allyl complex  $[Pt(\eta^3-C_8H_{13})(PEt_3)_2]^+$ , the product obtained from the interaction of cyclo-octa-1,5,diene with  $trans-[PtH(NO_3)(PEt_3)_2]$ .

Mention is made of reactions of some of the inserted products, and in particular the synthesis of  $cis-[PtCl_2(PP)]$  is described. The structure of this molecule, determined by an X-ray diffraction study, has among other features graphitic-packing interaction of two phenyl rings. This aspect of the structure is discussed with reference to the solution  $^1H$ -NMR data.

D. LEBENSLAUF

Am 16. November 1949 wurde ich als zweites von vier Kindern des Gustav und der Rinette Bracher-Bistesi, Bürger von Wynigen (Kt. Bern), in Bern geboren, wo ich auch aufwuchs und sämtliche Schulen bis zur Maturität (Typus C) besuchte. Nach einem jährigen Unterbruch (Militär, Studienbeginn an der Universität Bern) schrieb ich mich im Herbst 1969 an der ETH Zürich für das Chemiestudium ein, das ich im Frühjahr 1974 erfolgreich mit dem Diplom abschloss. Ich konnte als letzter Schüler von Prof. Dr. G. Schwarzenbach und am Schluss unter der Leitung von Prof. Dr. G. Anderegg meine Diplomarbeit durchführen. Seit dem Sommer 1974 arbeitete ich an meiner Doktorarbeit am anorganisch-chemischen Institut der ETH Zürich bei Prof. Dr. L.M. Venanzi an der vorliegenden Arbeit. Daneben war ich während vier Jahren Praktikumsassistent unter der Leitung von Prof. Dr. R. Gut.

Ich bin mit Margit Arnholm verheiratet und Vater von drei Kindern Jon, Lea und Per.

Juni 1979

Gustav Bracher