

REINHARD NAST und WOLF-DIETER HEINZ

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XVI¹⁾

Komplexe Acetylide von Platin(II) und Platin(0)

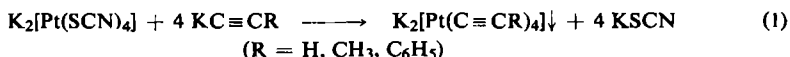
Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie
der Universität Hamburg

(Eingegangen am 18. Dezember 1961)

Durch Umsetzen von Lösungen des $K_2[Pt(SCN)_4]$ in flüssigem Ammoniak mit den Kaliumsalzen von Acetylen, Propin und Phenylacetylen werden die in Ammoniak schwerlöslichen Kalium-tetraalkynylplatinate(II), $K_2[Pt(C\equiv CR)_4]$ ($R = H, CH_3, C_6H_5$), rein dargestellt. Die farblosen bis ockerfarbenen Verbindungen sind nichtexplosive, diamagnetische dsp^2 -Komplexe. — Durch Reaktion acetylidhaltiger Lösungen von $K_2[Pt(CN)_4]$ in flüssigem Ammoniak mit metallischem Kalium wurden ferner gelbe, pyrophore, diamagnetische Kaliumdialkynylplatinate(0), $K_2Pt(C\equiv CR)_2$ ($R = H, CH_3, C_6H_5$), erhalten. Diese lassen sich mit gasförmigem Sauerstoff in flüssigem Ammoniak wieder zu den Tetraalkynylplatinaten(II) zurückoxydieren. Die IR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

Im Anschluß an die in der vorangegangenen Abhandlung¹⁾ beschriebenen Untersuchungen zur Isolierung komplexer Palladiumacetylide wurde die Darstellung von Alkynylkomplexen des Platins versucht.

Als geeignetes Ausgangsmaterial erwies sich das in flüssigem Ammoniak leichtlösliche Kalium-tetrathiocyanatoplatinat(II), $K_2[Pt(SCN)_4]$. Beim Versetzen einer Lösung dieses Komplexes in flüssigem Ammoniak mit den Kaliumsalzen von Acetylen, Propin bzw. Phenylacetylen werden nach der Gleichung



die in Ammoniak schwerlöslichen farblosen bis ockerfarbenen Kalium-tetraalkynylplatinate(II) ausgefällt.

Die nicht berührungsempfindlichen Komplexe halten auch nach mehrstündigem Abpumpen i. Hochvak. hartnäckig geringe nichtstöchiometrische Mengen von Ammoniak ($Pt : NH_3 = 1 : 0.1 - 0.3$) zurück. Sie sind hygroskopisch und werden von protonenaktiven Lösungsmitteln rasch unter Bildung brauner organischer Produkte zersetzt. Selbst bei der Umsetzung mit wäbr. KCN-Lösung, die bei den komplexen Acetyliden des Nickels²⁾ und Palladiums¹⁾ unter quantitativer Entbindung des Alkins übersichtlich verläuft, erfolgen Sekundärreaktionen unter Bildung brauner, ätherlöslicher, noch nicht identifizierter, organischer Produkte.

Die komplexen Platin(II)-acetylide sind diamagnetisch und ihre Anionen somit als plan gebaute dsp^2 -Komplexe zu formulieren.

Die IR-Spektren der Verbindungen (Tab.) zeigen alle für komplexe Acetylide charakteristischen Frequenzen. $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingungen sind dabei von der gleichen

¹⁾ XV. Mittel.: R. NAST und W. HÖRL, Chem. Ber. 95, 1470 [1962], vorstehend.

²⁾ R. NAST und KL. VESTER, Z. anorg. allg. Chem. 279, 146 [1955].

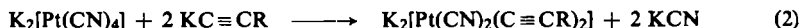
IR-Frequenzen komplexer Acetylide von Pt^{II} und Pt⁰
(Aufgenommen als KBr-Preßlinge mit Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 von Dipl.-Chem. J. GREMM)

Frequenzen (cm ⁻¹)	K ₂ [Pt(C≡CH) ₄]	K ₂ [Pt(C≡CCH ₃) ₄]	K ₂ [Pt(C≡CC ₆ H ₅) ₄]	K ₂ Pt(C≡CH) ₂	K ₂ Pt(C≡CCH ₃) ₂	K ₂ Pt(C≡CC ₆ H ₅) ₂
ν _{NH}	3472 m	3460 m	—	—	—	—
ν _{≡CH}	3226 st	—	—	3278 st	—	—
ν _{CH} aliph.	—	2915 m, 2857 m	—	—	2924 m, 2875 m	—
ν _{CH} aromat.	—	—	3080 st	—	—	3067 m
ν _{C≡C}	1931 st	2116 st	2096 st	1930 m, 1906 m 1894 st	2110 st, 2062 m 1942 s, 1894 m	2088 st, 2028 m 1894 s
δ _{NH₂}	1613 m	1647 m	—	—	—	—
δ _{CH₃} asym.	—	1450 m	—	—	1445 m	—
δ _{CH₃} sym.	—	1380 m	—	—	1380 m	—

Intensitäten: st = stark m = mittel s = schwach
Die meisten der für die Phenylgruppe charakteristischen Frequenzen wurden in die Tabelle nicht aufgenommen.

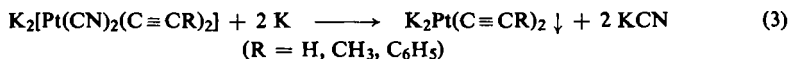
Größenordnung wie in den von CHATT³⁾ kürzlich dargestellten ebenen *trans*-konfigurierten Platin(II)-acetylidene des Typs *trans*-[Pt(C≡CR)₂·2(C₂H₅)₃P].

Zur Darstellung komplexer Acetylide von Nickel(II)⁴⁾ und Palladium(II)¹⁾ hatten sich die Tetracyano-Komplexe dieser Metalle bewährt. Bei der Umsetzung einer Lösung von K₂[Pt(CN)₄] in flüssigem Ammoniak mit Kaliumacetylidene KC₂R werden jedoch die in flüssigem Ammoniak schwerlöslichen Acetylide K₂[Pt(C₂R)₄] *nicht* ausgefällt. Trotzdem muß eine teilweise Substitution, vermutlich nach der Gleichung



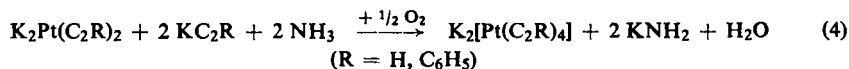
erfolgt sein, da acetylidhaltige Lösungen von K₂[Pt(CN)₄] in flüssigem Ammoniak nicht mehr die für das [Pt(CN)₄]²⁻-Anion charakteristischen Fällungsreaktionen zeigen. Es konnte festgestellt werden, daß eine Lösung von K₂[Pt(CN)₄] in Ammoniak mit Cd(SCN)₂ das in Ammoniak schwerlösliche, gelbe Cd[Pt(CN)₄]·2 NH₃ liefert, während bei Gegenwart von KC₂R diese Fällung unterbleibt. Versuche, die nach Gl. (2) vermutlich gebildeten Dicyanodialkynylplatinate(II) mit Ba(SCN)₂ zu fällen, lieferten zwar ockerfarbene Niederschläge, die jedoch eine wechselnde, nicht reproduzierbare Zusammensetzung zeigten. Die Existenz von Dicyanodialkynylplatinaten(II) wird jedoch durch die im folgenden beschriebene Bildungsweise von Kalium-dialkynylplatinaten(0) gestützt.

Setzt man eine Lösung von K₂[Pt(CN)₄] und KC₂R in flüssigem Ammoniak mit metallischem Kalium um, so werden unter sofortiger Entfärbung der blauen Kaliumlösung gelbe kristalline Kalium-dialkynylplatinate(0), K₂Pt(C≡CR)₂ ausgefällt. Analog der Darstellung der Dialkynylpalladate(0)¹⁾ werden also die nach Gl. (2) vermutlich gebildeten ammoniaklöslichen Kalium-dicyanodialkynylplatinate(II) gemäß



reduziert.

Die diamagnetischen Kalium-dialkynylplatinate(0) sind nicht berührungsempfindlich, jedoch pyrophor und werden von allen protonenaktiven Lösungsmitteln schnell unter Schwarzfärbung zersetzt. Durch Behandeln einer acetylidhaltigen Suspension von K₂Pt(C₂R)₂ in flüss. NH₃ mit trockenem Sauerstoff werden gemäß



die Dialkynylplatinate(0) wieder zu Tetraalkynylplatinaten(II) oxydiert.

Die unter trockenem Stickstoff hergestellten KBr-Preßlinge dieser Komplexe zeigen im IR-Spektrum wiederum alle für komplexe Acetylide charakteristischen Frequenzen (Tab.). Dabei ist die bei allen drei Verbindungen zu beobachtende Aufspaltung der ν_{C≡C}-Frequenz bemerkenswert. Sie spricht für eine geringere Symmetrie und damit für eine mehrkernige Struktur der komplexen Anionen, wahrscheinlich unter Ausbildung von Platin-Platin-Bindungen. Die Existenz komplexer Acetylide von Palladium(0) und Platin(0) zeigt erneut, daß Alkynyl-Ionen als Liganden

³⁾ J. CHATT und B. L. SHAW, J. chem. Soc. [London] 1959, 4020.

⁴⁾ R. NAST und H. KASPERL, Z. anorg. allg. Chem. 295, 227 [1958].

mit potentiell freien p-Orbitals besonders zur Stabilisierung *niederer* Oxydationsstufen zentraler Metallatome geeignet sind⁵⁾.

Diese Untersuchungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

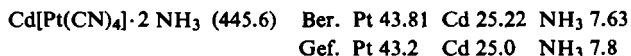
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, und der ETHYL CORPORATION, Detroit, danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Ferner sind wir der DR. KARL MERCK-STIFTUNG, Darmstadt, für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (W.-D. H.) zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der komplexen Acetylide wurde in einer geschlossenen Apparatur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit vorgenommen.

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial verwendeten $K_2[Pt(SCN)_4]$ wurde die in der Literatur angegebene Vorschrift⁶⁾ folgendermaßen variiert: 5 g $PtCl_2$ werden in kleinen Anteilen langsam unter Rühren in eine Lösung von 8 g $KSCN$ in 150 ccm Wasser eingetragen. Die gebildete orangefarbene Lösung wird filtriert und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Aus dem festen Gemisch wird als $K_2[Pt(SCN)_4]$ mit absol. Äthanol extrahiert. Aus der auf 50 ccm eingeeengten, alkohol., roten Lösung fällt der reine, wasserfreie Komplex in roten Nadeln aus, die i. Vak. über P_2O_5 getrocknet werden.

Das schon in der älteren Literatur⁷⁾ beschriebene $Cd[Pt(CN)_4]$ wurde als Diammoniakat folgendermaßen erhalten: Eine Lösung von 494 mg (1.3 mMol) $K_2[Pt(CN)_4]$ in 75 ccm flüss. NH_3 wird mit einer filtrierten Lösung von 291 mg (1.27 mMol) $Cd(SCN)_2$ in 50 ccm flüss. NH_3 versetzt. Nach längerem Sieden des Gemisches fallen reichliche Mengen eines farblosen Niederschlags, der nach Filtration 3 mal mit je 50 ccm Ammoniak gewaschen und 4 Stdn. i. Hochvak. getrocknet wird. Hierbei nimmt der Komplex eine schwach gelbliche Farbe an.



Analytisches: Die unter trockenem Stickstoff aufgenommenen und eingewogenen Analysenproben der komplexen Acetylide werden durch mehrmaliges Abbrauchen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure + Perhydrol aufgeschlossen. Das hierbei ausgefallene elementare Platin wird nach gründlichem Waschen und Glühen als solches ausgewogen und im Filtrat Kalium mit Kalignost bestimmt. Die Bestimmung des in den komplexen Acetyliiden meist recht geringfügigen Gehalts an NH_3 erfolgte nach dem schon beschriebenen Verfahren¹⁾. Die mikroanalytische Bestimmung von C und H durch Elementaranalyse lieferte infolge der starken Hydrolysenempfindlichkeit der komplexen Acetylide meist etwas zu niedrige C- und etwas zu hohe H-Werte.

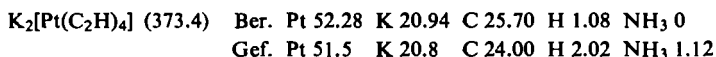
1. *Kalium-tetraäthynylplatinat(II):* Eine Lösung von 1.3 g (2.6 mMol) $K_2[Pt(SCN)_4]$ in 50 ccm flüss. NH_3 wird mit einer Lösung von 1.3 g (20.3 mMol) KC_2H in 150 ccm flüss. NH_3 versetzt. Nach kurzem Aufsieden scheidet sich ein farbloser Niederschlag aus. Zur vollständigen Umsetzung wird die Suspension auf 50 ccm eingeeengt, wobei die anfangs orangefarbene Lösung schließlich nunmehr schwach gelblich gefärbt ist. Zur besseren Filtration wird das Reaktionsgemisch einige Stdn. lang ausgefroren und nach Auftauen und Filtration die

⁵⁾ R. NAST, *Angew. Chem.* **72**, 26 [1960].

⁶⁾ G. B. BUCKTON, *Liebigs Ann. Chem.* **92**, 286 [1854].

⁷⁾ W. PETERS, *Z. anorg. allg. Chem.* **77**, 171 [1912].

Fällung 8 mal mit je 100 ccm NH_3 gewaschen. Nach 3stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur wird der farblose Komplex in einer Ausb. von 40% d. Th. erhalten.



Magnetische Messung nach der Zylindermethode i. Hochvak.:

$$\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ \text{K}} = -125 \cdot 10^{-6}$$

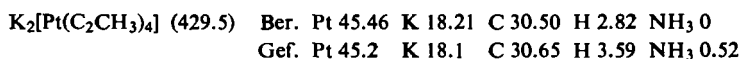
$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ \text{K}} = -146 \cdot 10^{-6} \quad \text{Ber. aus Inkrementen } -146 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ \text{K}} = -132 \cdot 10^{-6}$$

Der an feuchter Luft stark hygroskopische, farblose Komplex zersetzt sich auch unter trockenem Stickstoff unter Graufärbung nach etwa 4 Stdn. In Benzol, Methanol, Äthanol, Aceton, Äther, Tetrahydrofuran, Pyridin, CS_2 , CHCl_3 , CCl_4 , Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid ist er praktisch unlöslich, mit verd. Säuren zersetzt er sich sofort unter Bildung brauner, organischer Sekundärprodukte.

2. *Kalium-tetrapropinylplatinat(II)*: Eine filtrierte Lösung von 1.2 g (15.4 mMol) KC_2CH_3 in 300 ccm flüss. NH_3 wird mit einer filtrierten Lösung von 1 g (1.97 mMol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ in 50 ccm flüss. NH_3 versetzt. Nach Einengen des Gemisches auf etwa 50 ccm fällt ein farbloser bis ockerfarbener Niederschlag aus, der zur besseren Filtration 2 Stdn. lang ausgefroren wird. Nach Auftauen wird wegen der merklichen Löslichkeit des Komplexes in NH_3 bei -50° filtriert und der Komplex bei der gleichen Temperatur 10mal mit NH_3 gewaschen. Nach 3stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur beträgt die Ausb. 30% d. Th.

Die Verbindung gleicht in allen Eigenschaften dem Äthynylkomplex.



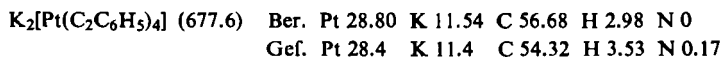
$$\chi_{\text{Mol}}^{291^\circ \text{K}} = -157 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ \text{K}} = -181 \cdot 10^{-6} \quad \text{Ber. aus Inkrementen } -170 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ \text{K}} = -255 \cdot 10^{-6}$$

3. *Kalium-tetrakis(phenyläthynyl)-platinat(II)*: Eine Lösung von 1 g (1.97 mMol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ in 50 ccm flüss. NH_3 wird mit einer filtrierten Lösung von 1.6 g (11.41 mMol) $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in 150 ccm NH_3 versetzt. Beim Einengen des Gemisches auf etwa 80 ccm wird unter Entfärbung der orangefarbenen Lösung ein farbloser Niederschlag gebildet, der nach 2stdg. Ausfrieren 7 mal mit je 100 ccm flüss. NH_3 gewaschen wird. Nach 3stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur liegt der nunmehr ockerfarbene Komplex in 50-proz. Ausb. vor.

An der Luft wird die hygroskopische Verbindung sofort farblos, ist aber unter trockenem Stickstoff unbegrenzt haltbar. In allen übrigen Eigenschaften gleicht der Komplex der Äthynyl- und Propinylverbindung.



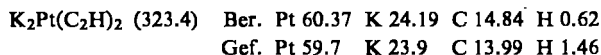
$$\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ \text{K}} = -261 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ \text{K}} = -309 \cdot 10^{-6} \quad \text{Ber. aus Inkrementen } -318 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ \text{K}} = -253 \cdot 10^{-6}$$

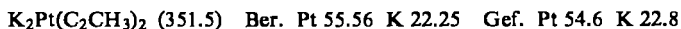
4. *Kalium-diäthynylplatinat(0)*: Eine Lösung von 1 g (2.65 mMol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ in 50 ccm flüss. NH_3 wird mit einer filtrierten Lösung von 1.2 g (18.72 mMol) KC_2H in 200 ccm NH_3 versetzt. Nach Einengen der farblosen Lösung auf 50 ccm wird diese mit einer filtrierten

Lösung von 200 mg (5.1 mg-Atome) *Kalium* in 100 ccm NH_3 versetzt. Unter sofortiger Entfärbung der blauen Kaliumlösung bilden sich reichliche Mengen eines gelben feinkrist. Niederschlags. Nach 15 Min. langem Sieden und 2stdg. Ausfrieren der Suspension wird filtriert und die Fällung 15 mal mit je 100 ccm NH_3 gewaschen. Nach 3stdg. Trocknen bei Raumtemperatur i. Hochvak. liegt der gelbe krist. Komplex in 85-proz. Ausb. vor. Die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung färbt sich an der Luft langsam, in allen protonenaktiven Lösungsmitteln augenblicklich schwarz.



5. *Kalium-dipropinylplatinat(0)*: Zu einer filtrierten Lösung von 1 g (12.8 mMol) KC_2CH_3 in 300 ccm flüss. NH_3 wird eine Lösung von 800 mg (2.1 mMol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ in 100 ccm NH_3 gegeben und 10 Min. im Sieden gehalten. Zu der klaren Lösung wird eine Lösung von 150 mg (3.8 mg-Atome) *Kalium* in 150 ccm flüss. NH_3 filtriert. Unter sofortiger Entfärbung der blauen Kaliumlösung wird zunächst eine gelbe Lösung gebildet, aus der erst nach längerem Sieden eine zitronengelbe Fällung sich abscheidet. Nach 2stdg. Ausfrieren und anschließender Filtration wird der gelbe Komplex 10 mal mit je 100 ccm flüss. NH_3 gewaschen und 3 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. 50% d. Th.

Der nicht berührungsempfindliche Komplex entspricht in seinen Eigenschaften der Äthinylverbindung, ist jedoch pyrophor und zersetzt sich mit Wasser explosionsartig. Nach längerem Aufbewahren unter Stickstoff nimmt er allmählich eine dunkelgrüne Färbung an.



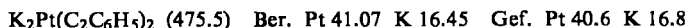
$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ \text{K}} = -56.3 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ \text{K}} = -82.2 \cdot 10^{-6} \quad \text{Ber. aus Inkrementen } -130 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ \text{K}} = -93.6 \cdot 10^{-6}$$

6. *Kalium-bis(phenyläthiny)-platinat(0)*: Zu einer Lösung von 900 mg (2.4 mMol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ in 50 ccm flüss. NH_3 wird eine Lösung von 1.6 g (11.42 mMol) $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in 200 ccm NH_3 filtriert. Nach 15 Min. langem Absieden des NH_3 wird eine filtrierte Lösung von 170 mg (4.3 mg-Atome) *Kalium* in 100 ccm flüss. NH_3 zugegeben. Unter sofortiger Entfärbung der Kaliumlösung wird eine gelbe feinkrist. Fällung ausgeschieden, die nach 2stdg. Ausfrieren filtriert und 15 mal mit je 100 ccm NH_3 gewaschen wird. Nach 2stdg. Trocknen bei Raumtemperatur i. Hochvak. besitzt der Komplex zitronengelbe Farbe. Ausb. 70% d. Th.

Die pyrophore Verbindung gleicht in allen Eigenschaften dem Propinylkomplex.



$$\chi_{\text{Mol}}^{292^\circ \text{K}} = -61 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ \text{K}} = -93 \cdot 10^{-6} \quad \text{Ber. aus Inkrementen } -204 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ \text{K}} = -81 \cdot 10^{-6}$$