

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 3

S. 705—1062

*Ernst Otto Fischer und Hans Schuster-Woldan*

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XCVII<sup>1)</sup>

## Über ein dimeres Di-cyclopentadienyl-platin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 24. September 1966)

■  
Durch mehrtägige Umsetzung von  $\text{PtCl}_2$  mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in Hexan wurde grünes, massenspektroskopisch als dimer bestätigtes, diamagnetisches Diplatin-tetracyclopentadienyl  $\text{Pt}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  in sehr geringer Ausbeute gewonnen. NMR-, IR- und UV-Messungen sprechen für einen Aufbau mit Pt-Pt-Bindung und teils  $\pi$ - teils  $\sigma$ -gebundenen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringen, die in einem raschen valenztautomerem Gleichgewicht stehen.

■  
Im Rahmen unserer Untersuchungen über die größtenteils noch unbekanntem ungeladenen reinen Di-aromaten-metall-Komplexe der 2. und 3. Übergangsmetallperiode hatten wir kürzlich bereits über dimeres  $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ <sup>2)</sup>,  $\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ <sup>2)</sup> sowie  $\text{Re}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_4$ <sup>3)</sup> berichtet. Mittels ESR-Messungen konnte nachgewiesen werden, daß neben den ausnahmslos diamagnetischen Dimeren auch paramagnetische monomere Moleküle  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>2)</sup>,  $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>2)</sup> und  $\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ <sup>3)</sup> unter geeigneten Temperaturbedingungen erhalten werden können. Im Gegensatz zur 1. Übergangsmetallperiode scheinen paramagnetische Monomere wie dort  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>4)</sup> und  $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ <sup>5)</sup> bei Raumtemperatur nach unseren bisherigen Befunden in der 2. und 3. Periode nicht mehr beständig zu sein. Wir griffen in diesem Zusammenhang nun auch die Frage nach der noch unbekanntem homologen Platinverbindung „ $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ “ des paramagnetischen, schon lange bekannten  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>6)</sup> auf.

1) XCVI. Mitteil.: E. O. Fischer, C. Elschenbroich und C. G. Kreiter, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

2) E. O. Fischer und H. Wawersik, J. Organometal. Chem. **5**, 559 (1966).

3) E. O. Fischer und M. W. Schmidt, Chem. Ber. **99**, 2206 (1966).

4) E. O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. **8b**, 327 (1953).

5) E. O. Fischer und H. P. Kögler, Chem. Ber. **90**, 250 (1957).

6) G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham und F. A. Cotton, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1011 (1953); E. O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. **8b**, 217 (1953).

## Präparative Ergebnisse

Alle unsere anfänglichen Versuche, nach dem üblichen Verfahren durch Umsetzung von Metallhalogenid, d. h. hier  $\text{PtCl}_2$ , mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in Tetrahydrofuran ein „ $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ “ darzustellen, scheiterten stets unter Abscheidung von Platinmetall. Wir fanden jedoch, daß eine 3tägige Reaktion der beiden Komponenten bei Raumtemperatur unter intensivem Schütteln in einem inerten Medium wie Hexan zum Erfolg führt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung isolierten wir in sehr geringer Ausbeute grüne, leidlich luftbeständige, in organischen Solventien wie Benzol oder Chloroform gut, in Hexan nur mäßig lösliche Kristalle, für welche Analyse und osmometrische Molekulargewichtsbestimmung zunächst noch dimere Formeln wie  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$  oder  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_6)]_2$  offen ließen.

Erst das Massenspektrum erlaubte eine eindeutige Entscheidung. Es ergab als höchste Massen 646 (relative Intensität 0.4), 647 (0.5), 648 (8.5), 649 (19.6), 650 (26.7), 651 (19.1), 652 (12.5), 653 (6.2), 654 (4.0), 655 (0.8), 656 (0.6). Dies entspricht exakt der für ein  $\text{Pt}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  zu erwartenden Massenverteilung und sichert damit das Vorliegen eines neuen dimeren, ungeladenen Metall-di-cyclopentadienyls, dessen Entstehung gemäß



zu formulieren ist. Auffällig ist das dichroitische Verhalten der Lösungen von  $\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  z. B. in Cyclohexan, die in der Aufsicht rot, in der Durchsicht grün erscheinen. Die Sublimation gelingt nur in Spuren, da bereits ab  $\sim 130^\circ$  Zersetzung beginnt.

## Strukturuntersuchungen

Zur Klärung des Aufbaus von  $\text{Pt}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  wurde das PMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Es bewies den Diamagnetismus der Verbindung und zeigte ein scharfes Signal bei  $\tau = 4.1$  mit drei zu ihm symmetrisch angeordneten, wesentlich intensitätsschwächeren Satellitenpaaren, die sich, ähnlich wie beim dimeren Cyclopentadienylplatin-monocarbonyl  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PtCO}]_2$ <sup>7,8)</sup>, dessen Hauptsignal bei  $\tau = 4.5$  liegt, durch  $^{195}\text{Pt}$ - $^1\text{H}$ -Ringprotonen-Spin-Spin-Kopplungen erklären. Dadurch wird zugleich unabhängig für das gelöste Molekül der zweikernige Aufbau bestätigt und zudem eine Pt-Pt-Bindung in diesem gesichert. Die Kopplungskonstanten betragen im  $\text{Pt}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  für  $^{195}\text{Pt}$ - $\text{C}$ - $^1\text{H}$  14.0 Hz, für  $^{195}\text{Pt}$ -Pt- $\text{C}$ - $^1\text{H}$  9.3 Hz, für das aus der Kopplung der  $^1\text{H}$ -Ringprotonen mit zwei  $^{195}\text{Pt}$ -Atomen in erster Näherung resultierende Triplett findet sich ein Linienabstand von 12.5 Hz. Die entsprechenden Werte für  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PtCO}]_2$  waren früher zu 13.7, 6.0 und 9.5 Hz gefunden worden<sup>8)</sup>, so daß bei  $\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  eine etwas stärkere Pt-Pt-Bindung vorliegen dürfte.

Erwähnt werden muß jedoch, daß auch noch sehr schwache, vielfach aufgespaltene Signale bei  $\tau = \sim 3$ ,  $\sim 5$  und  $\sim 7$  beobachtet wurden, deren relative Intensitäten zum Signal bei  $\tau = 4.1$  wegen ihrer komplexen Struktur nicht genau zu bestimmen waren. Da das Signal bei  $\tau = 4.1$  mit seinen Satellitenpaaren unzweideutig  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden

<sup>7)</sup> E. O. Fischer, H. Schuster-Woldan und K. Bittler, Z. Naturforsch. **18b**, 429 (1963).

<sup>8)</sup> H. P. Fritz und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **96**, 2008 (1963).

zuzuordnen ist und für die schwachen Restsignale mit ihrer Lage angesichts der Formel  $\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  eine sinnvolle Zuordnung kaum möglich erscheint, liegt es uns vorerst nahe, diese auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen. Das Mitvorliegen einer isomeren Verbindung ist zwar dabei nicht prinzipiell auszuschließen, dürfte jedoch wenig wahrscheinlich sein.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt Banden bei 3077 w, 3048 w, 2951 w, 2895 vw, 2810 vw, 1760 vw, 1626 vw, 1592 w, 1513 w, 1458 vw, 1427 w, 1407 m, 1361 m, 1332 m, 1306 w, 1253 w, 1201 vw, 1183 vw, 1104 w, 1065 m, 1011 s, 993 m, 980 m, 957 m, 947 m, 931 vw, 921 w, 898 m, 885 m, 876 sh, 831 sh, 826 m, 808 m, 777 sh, 770 ss, 676 m,b, 660 m,b, 624 m, 622 m, 618 m, 588 m, 534/cm w.

Ihm ist zu entnehmen, daß offensichtlich an den Pt-Atomen sowohl  $\pi$ - wie  $\sigma$ -gebundene Ringe koordiniert sind. Erstere werden durch die Absorptionen bei 3077, 1407, 1104, 1011 und 770/cm bewiesen, für die letzteren mit ihrer Dienstruktur können die Banden bei 1592 und 980/cm als charakteristisch gelten.

Auch das in Äthanol aufgenommene Absorptionsspektrum im sichtbaren und UV-Bereich gibt hierfür wertvolle Hinweise. Ein bei  $245 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 2.1 \cdot 10^4$ ) auftretendes Absorptionsmaximum deutet auf ein konjugiertes Doppelbindungssystem von  $\sigma$ -gebundenen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden hin, während die Maxima bei  $302 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 2.3 \cdot 10^4$ ),  $326 (2.1 \cdot 10^4)$ ,  $406 (5.4 \cdot 10^3)$  und  $469 (3.4 \cdot 10^2)$  durchaus Metallkomplexen mit  $\pi$ -gebundenen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden entsprechen.

Damit liegt uns auf Grund der PMR-, IR- und UV-Messungen für das  $\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  die Vorstellung eines valenztautomeren Moleküls nahe, in dem beide Ringbindungsarten zugleich auftreten. Diese wechseln jedoch anscheinend so rasch ineinander über, daß nur mehr *ein* PMR-Signal resultiert. Die Intensitätsverhältnisse für IR-Banden  $\pi$ - und  $\sigma$ -gebundener Ringe lassen vermuten, daß diese ungefähr im Verhältnis  $\sim 3:1$  im Molekül bei Raumtemperatur vorliegen könnten. Eine zentrosymmetrische Molekülgestalt dürfte im übrigen auch durch das in Cyclohexan zu  $\mu_{25^\circ} = 1.39$  Debye ermittelte Dipolmoment ausgeschlossen sein. Wir nehmen ähnliche Verhältnisse an, wie sie von uns schon früher für  $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  postuliert wurden<sup>9)</sup>. Erst kürzlich zeigten eingehende NMR-, IR- und UV-Messungen an einer größeren Reihe von gemischten Cyclopentadienyl-Platin-Komplexen, wie leicht in Abhängigkeit von den weiteren Substituenten gerade an diesem Metall einmal ein  $\pi$ -, ein anderes Mal ein  $\sigma$ -gebundener  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring auftreten kann<sup>10)</sup>.

Wenn auch wohl erst von einer röntgenographischen Untersuchung weitere Aufschlüsse zu erhoffen sind, so steht doch bereits fest, daß im Gegensatz zu  $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  und  $\text{Re}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_4$ , bei denen die Dimerisierung über eine C—C-Bindung zwischen zwei Ringen der in sich identischen Molekülhälften erfolgt, im  $\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  diese durch eine Metall-Metall-Bindung zustande kommt. Sie dürfte auch bei dem hierauf noch nicht näher untersuchten  $\text{Tc}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ <sup>11)</sup> zu erwarten sein.

<sup>9)</sup> E. O. Fischer und H. Löchner, unveröffentlichte Untersuchungen; H. Löchner, Dissertat., Univ. München 1962.

<sup>10)</sup> H. P. Fritz und K. E. Schwarzhaus, J. Organometal. Chem. **5**, 181 (1966).

<sup>11)</sup> C. K. Huggins und H. D. Kaesz, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4474 (1961).

Offen muß schließlich auch die Frage bleiben, ob unter besonderen Temperaturbedingungen ein monomeres  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  existenzfähig ist. Die bei beginnender Sublimation bei  $130^\circ$  bereits stark einsetzende Zersetzung des Dimeren schließt vorerst ESR-Untersuchungen am Sublimat aus, wobei noch offen bliebe, ob das Monomere überhaupt paramagnetisch wäre.

Wir danken Herrn Dozent Dr. H. P. Fritz und Dr. R. D. Fischer für wertvolle Diskussionen über die Spektren. Die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* und der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützten uns mit wertvollen Sachbeihilfen.

### Beschreibung der Versuche

In einen zu einem Viertel mit Glasperlen gefüllten 250-ccm-Rundkolben mit  $\text{N}_2$ -Ansatz werden 2.9 g (11 mMol)  $\text{PtCl}_2^{12)}$ , 3.4 g (39 mMol)  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  und 60 ccm Hexan unter Luftausschluß eingebracht. Der Kolben wird anschließend auf einer Maschine 60 Stdn. bei Raumtemperatur kräftig geschüttelt, wobei das Solvens allmählich eine grüne Farbe annimmt. Man filtriert dann durch eine G3-Fritte mit  $\text{CaCO}_3$  als Filterhilfe, wäscht gründlich mit Hexan nach, entfernt das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. und chromatographiert den verbleibenden roten, öligen Rückstand zweimal an einer mit  $\text{Al}_2\text{O}_3^{13)}$  „neutral“ (Akt.-St. II) gefüllten Säule ( $140 \times 2$  cm) mit Benzol unter Luftabschluß, wobei jeweils die grüne Zone den gewünschten Komplex enthält. Der gelb- bis orangefarbene Vorlauf derselben wird verworfen. Das Solvens wird anschließend bis auf  $\sim 2$  ccm i. Wasserstrahlvak. entfernt und die verbleibende rote Lösung mit  $\sim 3$  ccm Hexan überschichtet. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Eisschrank erhält man daraus dunkelgrüne Kristalle, die nach Dekantieren und Waschen mit eisgekühltem Hexan i. Hochvak. bei Raumtemperatur mehrere Stdn. getrocknet werden. Ausb. 104 mg (3 %, bez. auf  $\text{PtCl}_2$ ). Schmp.  $136^\circ$  (Zers.).

$\text{Pt}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  (650.8) Ber. Pt 60.00 C 36.91 H 3.10 Gef. Pt 59.80 C 36.80 H 3.50  
Mol.-Gew. 650 (massenspektrometr.), 610 (osmometr. in Benzol)

<sup>12)</sup> Fa. Degussa, Hanau/Main.

<sup>13)</sup> Fa. Woelm/Eschwege.