

Heterosiloxanverbindungen des Platins und Iridiums

Hubert Schmidbaur*¹⁾ und Jürgen Adlkofer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 15. Mai 1974

Durch die Umsetzung geeigneter Metallhalogenidphosphinkomplexe mit Alkalitrimethylsilanolat werden die Platinsiloxane *cis*-(R₃P)₂Pt{OSi(CH₃)₃}₂, R = CH₃ und C₆H₅, und das Iridiumsiloxan *trans*-(R₃P)₂Ir(CO)OSi(CH₃)₃, R = C₆H₅, erhalten. Diese Verbindungen enthalten die bisher nicht bekannten Si—O—Pt- und Si—O—Ir-Struktureinheiten. Entsprechende Palladiumsiloxane waren auf dem gleichen Weg nicht zugänglich.

Heterosiloxanes of Platinum and Iridium

The platinum siloxanes *cis*-(R₃P)₂Pt{OSi(CH₃)₃}₂, R = CH₃ and C₆H₅, and the iridium siloxane *trans*-(R₃P)₂Ir(CO)OSi(CH₃)₃, R = C₆H₅, have been prepared from suitable metal halide phosphine complexes and sodium trimethylsilanolate. These heterosiloxanes contain the new Si—O—Pt and Si—O—Ir linkages. Analogous palladium siloxanes could not be obtained in this way.

Die schweren Edelmetalle kommen in der Natur erstaunlicherweise nie als Bestandteil silikatischer Mineralien vor. Daraus ergibt sich die prinzipielle Frage nach der Existenzfähigkeit der Metallsiloxan-Gruppierungen Si—O—M mit M = Re, Os, Ir, Pt, Au und Hg. Während in jüngerer Zeit von den letzten beiden Metallen wenigstens *Organosiloxanverbindungen* synthetisiert und damit erste Beispiele für diskrete Si—O—Hg²⁾- und Si—O—Au-Bindungen³⁻⁵⁾ gesichert werden konnten, stand die Darstellung entsprechender Derivate der übrigen Elemente (mit Ausnahme von Re⁶⁾) noch aus.

Synthese und Eigenschaften

Nach früheren Erfahrungen schienen die besten Voraussetzungen dann gegeben, wenn durch zusätzliche „weiche“ Liganden für eine ausreichende Absättigung der Koordinationssphäre des Metalls gesorgt wird. Deshalb wurde bei Platin von den *cis*-Bis(triorganophosphin)platin(II)-halogeniden, bei Iridium von „*Vaska*-Komplexen“ ausgegangen.

¹⁾ Neue Anschrift: Anorg.-Chem. Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

²⁾ H. Schmidbaur, M. Bergfeld und F. Schindler, Z. Anorg. Allg. Chem. **363**, 73 (1968); dort weitere Literatur.

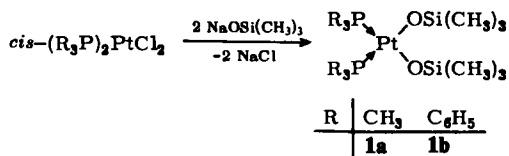
³⁾ A. Shiotani und H. Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7003 (1970).

⁴⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und A. Shiotani, Chem. Ber. **105**, 3389 (1972).

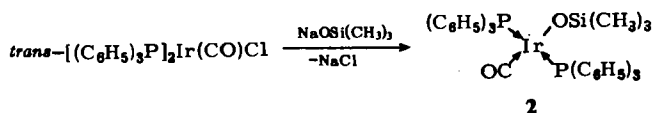
⁵⁾ H. Schmidbaur und M. Bergfeld, Inorg. Chem. **5**, 2069 (1966).

⁶⁾ M. Schmidt und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **92**, 2667 (1959).

Das nach einem Literaturverfahren⁷⁾ erhaltene *cis*-[(CH₃)₃P]₂PtCl₂ wurde spektroskopisch näher charakterisiert⁸⁾, *cis*-[(C₆H₅)₃P]₂PtCl₂ ist nach *Malatesta et al.*⁹⁾ leicht zugänglich. Beide Verbindungen reagieren mit der doppelmolaren Menge Natrium-trimethylsilanolat in Äther/Benzol zu den gesuchten Platinsiloxanen **1a**, **b**:



Vaska's Komplex (dargestellt nach *Collman und Kang*¹⁰⁾) reagiert analog zum Iridiumsiloan **2**:



Die neuen Heterosiloxane sind farblose (**1a**, **b**) bzw. gelbe (**2**) kristalline Verbindungen, die sich in vielen organischen Solventien gut lösen und von Luft und Feuchtigkeit nur allmählich zersetzt werden. Im Massenspektrum von **1a**, **b** erscheinen die Ionen (M⁺ - 15) und bestätigen die monomere Formulierung. Bei **2** wird auch das Molekülion M⁺ beobachtet. Entsprechend zeigen kryoskopische Mol.-Masse-Bestimmungen in Benzol für **1b** für den Lösungszustand die Werte für ein Monomeres.

NMR-Spektren und Struktur

In den ¹H-NMR-Spektren der Platinsiloxane wird jeweils ein einziges Signal der offenbar in beiden Fällen strukturäquivalenten (CH₃)₃SiO-Gruppen gefunden, das von ¹H-C-²⁹Si-Satelliten begleitet ist.

Das Protonensignal der (CH₃)₃P-Gruppen von **1a** erscheint als Pseudodoublett, dessen geringe zusätzliche Intensitäten zwischen den Flankensignalen auf eine nur schwache P-Pt-P'-Wechselwirkung hindeuten. Bei starker P-P'-Kopplung werden bekanntlich breite Singulett- bzw. Pseudotriplett-Strukturen beobachtet¹¹⁾.

Das Pseudodoublett ist von den Satelliten der ¹⁹⁵Pt-PC-¹H-Wechselwirkung begleitet. Die daraus ablesbare Konstante ³J(¹⁹⁵Pt¹H) beträgt 31.4 Hz. Schon diese Werte deuten eine *cis*-Struktur an.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **1a** zeigt darüber hinaus eine von ¹⁹⁵Pt-³¹P-Satelliten begleitete Linie, aus der sich ¹J(¹⁹⁵Pt³¹P) zu 3400 Hz ergibt. Werte dieser Größenordnung werden generell für *cis*-(R₃P)₂PtX₂-Komplexe gefunden, wenn X nur einen schwachen *trans*-Einfluß ausübt. So liegt J für X = Halogen zwischen 3400 und

⁷⁾ J. G. Evans, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow und J. G. Smith, J. Chem. Soc. A **1968**, 464.

⁸⁾ D. A. Duddell, J. G. Evans, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, A. J. Rest und J. G. Smith, J. Chem. Soc. A **1969**, 2134.

⁹⁾ L. Malatesta und C. Cariello, J. Chem. Soc. **1958**, 2323.

¹⁰⁾ J. P. Collman und J. W. Kang, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 844 (1967).

¹¹⁾ z. B. H. Schmidbaur und K. H. Rühllein, Chem. Ber. **106**, 2491 (1973). Dort weitere Literatur.

3600 Hz^{12,13}). Für *trans*-Verbindungen sind um mehr als 1000 Hz niedrigere Zahlen angegeben. Bei starkem *trans*-Einfluß, wie im Falle von $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{Pt}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$, werden aber auch für die *cis*-Komplexe kleinere Werte erreicht¹⁴). Da die Siloxy- aber erfahrungsgemäß ähnlich wie Alkoxygruppen nur einen schwachen *trans*-Einfluß ausüben, ist für **1a** auch das ³¹P-Spektrum als Bestätigung der *cis*-Anordnung zu werten. Von **1b** wurde aus Löslichkeitsgründen kein solches Spektrum erhalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** zeigt das Singulett der Siloxy- und das Multipllett der aromatischen Phosphingruppen im erwarteten Intensitätsverhältnis. Das ³¹P-Spektrum enthält nur eine Linie, die die Strukturäquivalenz der beiden Phosphinliganden zweifelsfrei beweist. Damit ist hier die *trans*-Struktur gesichert, wie sie für die meisten „Vaska-Komplexe“ typisch ist.

Infrarotspektren

Die IR-Spektren der Heterosiloxane **1a**, **b** und **2** unterscheiden sich von denen ihrer Ausgangsmaterialien durch die neu hinzukommenden Banden der $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Gruppen. Besonders charakteristisch ist νSiO bei 1005, 985 und 1005 cm^{-1} für **1a**, **1b** bzw. **2**. $\nu_s\text{SiC}_3$ und $\nu_{as}\text{SiC}_3$ liegen in den üblichen Bereichen¹⁵).

Die Banden der Pt—P-Valenzschwingung werden für **1a** versuchsweise bei 405 und 374 cm^{-1} zugeordnet, $\nu(\text{PtO})$ bei 438 cm^{-1} . Für die $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Liganden werden wie für $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ die typischen Absorptionen gefunden, die in der Literatur schon häufig angegeben sind¹⁶). In den Spektren von **1b** und **2** dominieren die zahlreichen Banden der $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ -Liganden, und es wurde keine weitere Zuordnung versucht. **2** zeigt aber noch die starke $\nu(\text{CO})$ -Absorption, die sich mit 1955 cm^{-1} überhaupt nicht von der des zugehörigen Chlorid-Komplexes unterscheidet. Auch daraus ergibt sich, daß $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ einen den Halogenen entsprechenden *trans*-Einfluß ausübt.

Zum Vergleich der Spektren wurde durch Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ das bisher nicht beschriebene *trans*- $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ hergestellt¹⁷). Seine $\nu(\text{CO})$ -Bande liegt wie bei der Tricyclohexylphosphinverbindung¹⁸) bei 1920 cm^{-1} . Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt wegen der starken P-Ir-P'-Wechselwirkung *trans*-ständiger Phosphine eine Pseudotriplettstruktur ($N = 6.6$ Hz).

Versuche zur Darstellung von Palladiumsiloxanen

Alle Experimente zur Synthese von Verbindungen mit Pd—O—Si-Bindung sind fehlgeschlagen. Während mit *cis*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ und $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ bei 20°C keine Reaktion zu bemerken war, trat mit *cis*- $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ in den verschiedensten Lösungsmitteln und bei weiter Variation der Temperatur (−50 bis +35°C) nur Zersetzung ein. Als Produkte

¹²) S. Grim und R. L. Keiter, Inorg. Chem. **6**, 1133 (1967).

¹³) B. T. Heaton und A. Pidcock, J. Organomet. Chem. **14**, 235 (1968).

¹⁴) M. R. Collier, C. Eaborn, B. Jovancović, M. F. Lappert, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir und M. M. Truelock, J. C. S. Chem. Commun. **1964**, 613.

¹⁵) F. Schindler und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **79**, 697 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 683 (1967). Dort einschlägige Literatur.

¹⁶) D. A. Duddell, P. L. Goggin, M. G. Norton, R. J. Goodfellow und J. G. Smith, J. Chem. Soc. **A 1970**, 545. Dort frühere Literatur.

¹⁷) Siehe aber neuerdings: M. R. Churchill, J. J. Hackbarth, A. Davison, D. D. Trafikante und S. S. Wreford, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4041 (1974).

¹⁸) W. Strohmeier und T. Onoda, Z. Naturforsch. **23 B**, 1377 (1968).

wurden neben Palladiummetall nur Hexamethyldisiloxan und Trimethylphosphinoxid gefunden. Dies überrascht insofern, als Silbersiloxane inzwischen erhalten werden konnten⁴⁾. Es ist aber bezeichnend, daß auch die Bis(phosphin)palladium-alkoholate instabil zu sein scheinen¹⁹⁾.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten danken wir dem *Verband der Chemischen Industrie*, für Chemikalienspenden der *Bayer AG*, Leverkusen, und der *Knapsack AG*, Köln.

Experimenteller Teil

cis-Bis(trimethylphosphin)platin-bis(trimethylsilanolat) (**1a**): 0.42 g *cis*-[(CH₃)₃P]₂PtCl₂ (1.01 mmol) werden, in 20 ml Äther suspendiert, mit 1.75 ml einer 1.2 M ätherischen Lösung von NaOSi(CH₃)₃ versetzt (2.10 mmol). Der Ansatz wird über Nacht verschlossen gerührt, dann vom Niederschlag filtriert und das Filtrat auf -40°C abgekühlt. Dabei kristallisieren 0.48 g **1a** in farblosen Blättchen. Ausb. 91%, Schmp. 79–80°C.

MS (30°C, 70 eV): *m/e* 510 (14.1%) M - 15; 495 (24.2) M - 30; 147 (52.5) (CH₃)₅Si₂O; 76 (100) (CH₃)₃P. (Für platinhaltige Ionen bezogen auf ¹⁹⁵Pt). - ¹H-NMR (in Benzol, 30°C): τCH₃P 9.57, „d“, N = 10.6; ³J(PtPCH) 31.4; τCH₃Si 9.83, s; ²J(SiCH) 6.4. - ³¹P-NMR (wie oben): δP + 33.2; ¹J(PtP) 3400; (1H-entkoppelt).

C₁₂H₃₆O₂P₂PtSi₂ (525.6) Ber. C 27.42 H 6.90 Gef. C 26.91 H 7.12

cis-Bis(triphenylphosphin)platin-bis(trimethylsilanolat) (**1b**): Wie für **1a** beschrieben, entstehen aus 0.85 g *cis*-[(C₆H₅)₃P]₂PtCl₂ (1.07 mmol) und 2.29 mmol NaOSi(CH₃)₃ analog 0.83 g **1b** (87%). Schmp. 175–176°C, hellgelbe Kristalle.

MS (30°C, 70 eV): 882 (2%) M - 15; 805 (3) M - C₆H₅ - CH₃. - ¹H-NMR (C₆D₆, 30°C): τCH₃ 9.73, s (18H); τC₆H₅ 3.17, m (30H).

C₄₂H₄₈O₂P₂PtSi₂ (898.1) Ber. C 56.17 H 5.39

Gef. C 56.57 H 6.02 Mol.-Masse 875 (kryoskop. in Benzol)

trans-Carbonyl-bis(triphenylphosphin)iridium-(trimethylsilanolat) (**2**): 0.51 g *trans*-[(C₆H₅)₃P]₂Ir(CO)Cl (0.65 mmol) in 10 ml Benzol werden mit 0.6 ml einer 1.2 M ätherischen NaOSi(CH₃)₃-Lösung versetzt. Über Nacht bildet sich ein Niederschlag von NaCl; von diesem wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingeeengt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Beim Kühlen auf -40°C kristallisieren 0.52 g **2** (95%); Schmp. 176–177°C, zitronengelbe Kristalle.

MS (30°C, 70 eV): 834 (4.70%) M; 806 (2.95) M - CO; 714 (1.77) M - C₆H₅ - CH₃; 262 (100) (C₆H₅)₃P. (Für iridiumhaltige Ionen bezogen auf ¹⁹³Ir). - ¹H-NMR (C₆D₆, 30°C): τCH₃Si 9.43, s (9H); τC₆H₅ 3.0, m (30H). - ³¹P-NMR (wie oben): δP -22.2 ppm (s, 1H-entkoppelt).

C₄₀H₃₉IrO₂P₂Si (834.0) Ber. C 57.61 H 4.71 Gef. C 58.17 H 5.42

trans-Bis(trimethylphosphin)iridium(I)-carbonyl-chlorid: 0.61 g *trans*-[(C₆H₅)₃P]₂Ir(CO)Cl (0.78 mmol) werden in wenig Äther suspendiert und mit 0.12 g (CH₃)₃P (1.56 mmol) versetzt. Nach 2 h Rühren bei 20°C wird filtriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.31 g (98%). (Im Filtrat wird das freigesetzte (C₆H₅)₃P gefunden.) Das neue Produkt ist im Gegensatz zum gelben Ausgangsmaterial farblos. Schmp. 175°C (Zers.).

¹H-NMR (in CH₂Cl₂ bei 30°C): τCH₃ 8.07, Pseudotriplett, N = 6.6 Hz; (TMS ext.).

C₇H₁₈ClIrOP₂ (407.8) Ber. C 20.62 H 4.45 Gef. C 21.21 H 4.54

¹⁹⁾ G. Calvin und G. E. Coates, J. Chem. Soc. **1960**, 2008.