

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XXIX¹⁾

Alkynyl[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]-Komplexe des Platins(II)

Reinhard Nast*, Jürgen Voß und Reinhard Kramolowsky

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 24. Oktober 1974

Durch Umsetzung von *cis*-[PtCl₂(dpe)] mit Alkaliacetylid in flüssigem Ammoniak bzw. flüssigem Methylamin werden nichtionische, einkernige Verbindungen des Typs *cis*-[Pt(C≡CR)₂(dpe)] (dpe = (C₆H₅)₂P[CH₂]₂P(C₆H₅)₂; R = H, CH₃, C₆H₅) dargestellt. Eine analoge Reaktion mit dem zweiwertigen Anion des *o*-Diäthynylbenzols hingegen führt zu einem koordinationspolymeren *cis*-[Pt(C≡C)₂C₆H₄(dpe)]_n. Die Anwendung eines Acetylidüberschusses führt zu polymeren Komplexen des Typs [K₂Pt(C≡CR)₄(dpe)]_n.

Alkynyl Compounds of Transition Metals, XXIX¹⁾

Alkynyl[ethylenebis(diphenylphosphine)] Complexes of Platinum(II)

cis-[PtCl₂(dpe)] reacts with alkali acetylides in liquid ammonia or liquid methylamine to yield nonionic monomers of the type *cis*-[Pt(C≡CR)₂(dpe)] (dpe = (C₆H₅)₂P[CH₂]₂P(C₆H₅)₂; R = H, CH₃, C₆H₅). The analogous reaction with the divalent anion of *o*-diethynylbenzene, however, gives the polymeric *cis*-[Pt(C≡C)₂C₆H₄(dpe)]_n. With an excess of acetylide polymeric complexes of the type [K₂Pt(C≡CR)₄(dpe)]_n are precipitated.

Neben den anionischen Tetraalkynylplatinate(II)²⁾ [Pt(C≡CR)₄]²⁻ sind auch eine Reihe von ausschließlich *trans*-konfigurierten, planaren ungeladenen Platin(II)-acetylid des Typs [Pt(C≡CR)₂(PR₃)₂] bekannt³⁾. Erst in neuerer Zeit wurde ein [Pt(C≡CC₆H₅)₂(P(C₆H₅)₃)₂] beschrieben, für das ohne zwingenden Beweis eine *cis*-Struktur angenommen wird⁴⁾.

Im folgenden wird die Darstellung und schwingungsspektroskopische Charakterisierung neutraler, zwangsläufig *cis*-konfigurierter Komplextypen [Pt(C≡CR)₂(dpe)] und anionischer Alkynylkomplexe [Pt(C≡CR)₄(dpe)]²⁻, dpe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan, beschrieben.

¹⁾ XXVIII. Mitt.: R. Nast und L. Dahlenburg, Chem. Ber. 105, 1456 (1972).

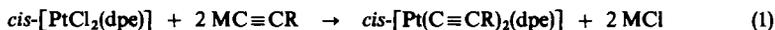
²⁾ R. Nast und W.-D. Heinz, Chem. Ber. 95, 1478 (1962).

³⁾ ^{3a)} F. Chatt und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 1959, 4020. — ^{3b)} M. I. Bruce, D. A. Harbourn, F. Waugh und F. G. A. Stone, ebenda A 1968, 356. — ^{3c)} H. Masai, K. Sonogashira und N. Hagihara, J. Organomet. Chem. 26, 271 (1971).

⁴⁾ I. Collamati und A. Furlani, J. Organomet. Chem. 17, 457 (1966).

1. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs $cis-[Pt(C\equiv CR)_2(dpe)]$ und $K_2[Pt(C\equiv CR)_4(dpe)]$

Ausgehend vom bekannten monomeren, nach Leitfähigkeitsmessung⁵⁾ in Dimethylformamid (DMF) undissoziierten $cis-[PtCl_2(dpe)]$ fallen durch Umsetzung mit Alkaliacetylen in verflüssigtem Ammoniak bzw. verflüssigtem Methylamin gemäß (1) die farblosen bis orangegelben cis -Dialkynylkomplexe **1** aus.



M = Li, Na, K

1 a: R = H

b: R = C₆H₅

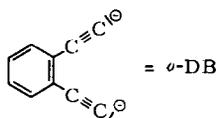
c: R = CH₃

dpe = (C₆H₅)₂PCH₂CH₂P(C₆H₅)₂

Die unter trockenem Stickstoff etwas lichtempfindlichen Substanzen zersetzen sich allmählich an feuchter Luft unter Farbvertiefung, sind jedoch nicht berührungsempfindlich und thermostabil bis 120°C ohne zu schmelzen. In polaren Lösungsmitteln, wie CH₂Cl₂, DMF, Dimethylsulfoxid (DMSO), Pyridin, sind sie leicht löslich, in unpolaren Solventien praktisch unlöslich, von protonenaktiven Lösungsmitteln (Alkoholen, Aceton) werden sie zersetzt.

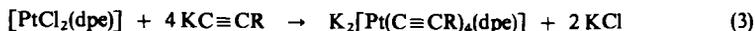
Leitfähigkeitsmessungen in DMF weisen diese Komplexe als Nichtelektrolyte aus. Kryoskopische Mol.-Massenbestimmungen in DMSO zeigen, daß der Phenyläthynyl- und der Äthynyl-Komplex in diesem Solvens monomer vorliegen, während der Propinyl-Komplex auch Assoziate enthalten könnte.

Analog (1) wurde $cis-[PtCl_2(dpe)]$ auch mit dem Dinatriumsalz des *o*-Diäthynylbenzols⁶⁾ in verfl. NH₃ umgesetzt, um die mögliche Funktion des Dianions *o*-C₆H₄(C≡C[⊖])₂ als Chelatligand gegenüber Platin(II) zu überprüfen. Hierbei wird gemäß (2)-das zunächst fast farblose, nach Trocknen schwach ockerfarbene *o*-Phenylendiäcetylid **2** ausgefällt.



Die Substanz ist sowohl thermisch als auch gegenüber feuchter Luft wesentlich beständiger als die oben beschriebenen Verbindungen $cis-[Pt(C\equiv CR)_2(dpe)]$ monofunktionaler Alkine. Die Schwerlöslichkeit des Komplexes in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln spricht für eine koordinationspolymere Struktur. Lediglich in DMSO ist die Verbindung mäßig löslich, zersetzt sich darin jedoch sehr schnell, wie kryoskopische Mol.-Massenbestimmungen zeigten.

Bei Anwendung eines Acetylidüberschusses, bezogen auf Gleichung (1), werden in flüssigem Ammoniak bzw. verflüssigtem Methylamin gemäß (3) sechsfach koordinierte Tetraalkynylplatinate(II) **3** in Form gelber Niederschläge gebildet.



3 a: R = H

b: R = C₆H₅

c: R = CH₃

⁵⁾ R. Nast und J. Voß, unveröffentlicht.

⁶⁾ R. Nast, G. Wallenwein und M. Ohlinger, Chem. Ber. **102**, 435 (1969).

Tab. $\nu C\equiv C$ -Frequenzen (in cm^{-1}) der Verbindungen 1 a - c und 3 a - c sowie zum Vergleich der Alkine $RC\equiv CR'$ und Cäsiumalkynylide $RC\equiv C^-Cs^+$

Verbindung	Zustand	IR	R = H (a) Raman	Lit.	IR	R = C ₆ H ₅ (b) Raman	Lit.	IR	R = CH ₃ (c) Raman	Lit.
$RC\equiv CCH_3$	Gas	2150 st	2142 sst	7)		2214 st ^{a)} 2254 st	8)		2244 st 2317 st	9)
$RC\equiv CH$	Gas		1974 sst	7)	2118 m ^{a)}	2113 st ^{a)}	10)	2150 st		7)
$RC\equiv C^-Cs^+$	fest/Nujol	1838 m		11)	1990 st ^{b)}		11)	2012 st		10)
1	fest/Nujol (IR) fest (Ra)	1976 m A ₁ 1954 m B ₂	e)		2110 m A ₁ 2095 sch B ₂	2112 sst 2098 sst 2089 sch		2128 sch 2113 s - m B ₂	e)	
	in CH ₂ Cl ₂	1984 s A ₁ 1968 s B ₂	e)		2116 m A ₁ 2098 sch B ₂			2130 sch 2120 s B ₂	e)	
3	fest/Nujol (IR) fest (Ra)	1952 st E _u	1977 m - st A _{1g} 1957 m B _{1g}		2082 st E _u	2109 m - st A _{1g} 2092 m - st B _{1g}		2105 m E _u		2128 m A _{1g} 2115 sch B _{1g}

s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter

a) = flüssig.

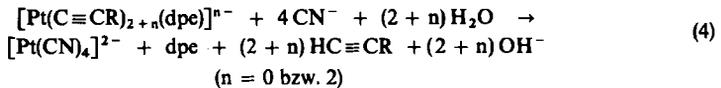
b) = fest/KBr.

c) = Zersetzung bei der Messung.

7) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 2. Aufl., Bd. II, D. van Nostrand Company, New York 1964.8) M. J. Murray und F. F. Cleveland, *J. Chem. Phys.* **8**, 133 (1940).9) S. Sportouch und R. Gauthier, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **267**, 598 (1968).10) J. C. Evans und R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta* **16**, 918 (1960).11) R. Nast und J. Grenn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **325**, 62 (1963).

Die berührungsempfindlichen Festkörper, speziell das Phenylacetylid, sind deutlich luftstabiler als die oben genannten monomeren Neutralkomplexe, zersetzen sich jedoch bereits oberhalb 100°C. Lösungen in polaren Solventien (CH₂Cl₂, DMF, DMSO, Pyridin, Pyrrolidin) sind wesentlich instabiler, so daß weder Leitfähigkeitsmessungen noch Mol.-Massenbestimmungen durchgeführt werden konnten.

Beide Komplextypen werden von wäßrigen Cyanidlösungen gemäß (4) quantitativ zersetzt, was die gasanalytische Bestimmung des Alkingehaltes in den Äthynylkomplexen erlaubt.



2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und Strukturfragen

Aussagen über die geometrische Struktur und die Bindungsverhältnisse der dargestellten Komplexe ergeben sich besonders aus den Schwingungsspektren im $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Bereich (Tab.).

Bei den Verbindungen **1** sind bei *cis*-Stellung der Alkinylliganden unter Annahme der lokalen Symmetrie¹²⁾ C_{2v} zwei C≡C-Valenzschwingungen der Rasse A₁ bzw. B₂ zu erwarten, die beide sowohl IR- als auch raman-aktiv sind. Die erhaltenen Spektren bestätigen die aus der Chelatfunktion von dpe folgende *cis*-Anordnung der Alkinylliganden. Bei der Hydrogenacetylid-Verbindung **1a** treten im IR-Spektrum der Festsubstanz wie auch der CH₂Cl₂-Lösung im C≡C-Valenzschwingungsbereich zwei deutlich getrennte Banden auf, von denen die höherfrequente etwas geringere Intensität aufweist. Bei **1b** und **c** wird jeweils eine unsymmetrische $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorption mit einer ausgeprägten Schulter beobachtet. In allen Komplexen **1** wird dabei die höherfrequente Schwingung der Rasse A₁ zugeordnet¹³⁾, wofür auch das Intensitätsverhalten spricht.

Im IR-Spektrum der als Festsubstanz in Nujol-Suspension vermessenen *o*-Phenylendiacytylid-Verbindung **2** erscheint bei ca. 2099 cm⁻¹ eine breite unsymmetrische Absorption geringer Intensität, die aus zwei oder mehreren Banden zusammengesetzt sein dürfte. Dies spricht dafür, daß auch in **2** die Acetylidgruppen in *cis*-Stellung stehen. Dabei dürften monomere oder über dpe verbrückte polymere Strukturen, in denen das *o*-Phenylendiacytylid σ -gebunden als Chelatligand koordiniert ist, wegen der Winkelspannung der M-C≡C-Gruppierungen ausscheiden. Wie Betrachtungen an *Stuart-Briegleb*-Kalottenmodellen zeigen, weisen unter den Strukturmöglichkeiten mit *o*-DB als Brückenligand solche, die zugleich dpe-Brücken enthalten, deutliche Spannungen auf. Bei *cis*-Anordnung der Acetylidgruppen trägt den sterischen Erfordernissen ein Strukturvorschlag mit *o*-DB als Brücken- und dpe als Chelatligand am besten Rechnung, wobei die Löslichkeitseigenschaften mehr für einen koordinationspolymeren Aufbau sprechen.

Auch bei den Verbindungen **3** gilt einschränkend, daß wegen ihrer ungenügenden Löslichkeit bzw. raschen Zersetzung in geeigneten Solventien nur die an den Festsubstanzen gemessenen Schwingungsspektren zur Strukturdiskussion herangezogen werden können. Das dabei abgeleitete Strukturmodell für **3** ist in der Abb. wiedergegeben.

¹²⁾ F. A. Cotton, A. Liehr und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 141 (1956).

¹³⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

Die planaren $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ -Einheiten sind durch dpe-Brücken verknüpft, wobei die P-Atome in *trans*-Stellung stehen und sich für das Platin(II) quasioktaedrische Umgebung ergibt. Hierbei sind nach der Methode der lokalen Symmetrie¹²⁾ bei Annahme der Punktgruppe D_{4h} drei $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen zu erwarten, die sich nach $1A_{1g} + 1B_{1g} + 1E_u$ transformieren. Entsprechend dem Alternativverbot sind die Schwingungen der Rasse A_{1g} und B_{1g} nur raman-, der Rasse E_u nur IR-aktiv. Wie die Tab. zeigt, stimmen die Spektren von **3** im $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Bereich mit diesen Erwartungen überein und erfüllen damit das Alternativverbot. Die höchstfrequente Bande wird dabei auch hier der A_1 -Schwingung zugeordnet.

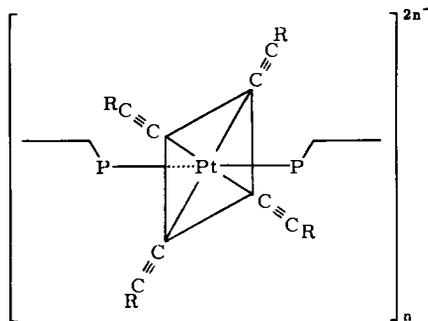


Abb. Strukturmodell für **3**

Strukturmodelle mit dpe als Chelat- oder Brückenligand und *cis*-Stellung der P-Atome sollten vier sowohl IR- als auch raman-aktive $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen der Rasse $2A_1 + 1B_1 + 1B_2$ ergeben.

Die Wellenzahlen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen der Komplexe **1–3** liegen erwartungsgemäß zwischen denen der entsprechenden freien Alkynylid-Ionen $\text{RC}\equiv\text{C}^\ominus$ und der kovalenten Alkine $\text{HC}\equiv\text{CR}$ bzw. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CR}$, die in der Tab. mit aufgeführt sind. Dieser bereits früher bei anderen Alkynylkomplexen^{2, 14)} festgestellte Gang steht in Einklang mit der Vorstellung^{6, 11)}, daß in dieser Reihenfolge das freie Elektronenpaar zunehmend unter Ausbildung von σ -Bindungen beansprucht wird. Ob und in welchem Ausmaß daneben d_π - p_π -Rückbindungsanteile zur Bindung beitragen, wie dies von Masai et al.^{3e)} bei den Komplexen *trans*- $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) postuliert wird, läßt sich allein aus $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzdaten nicht eindeutig angeben, jedoch könnten die gegenüber den organischen Alkinen bei **1–3** deutlich erniedrigten $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzen ein Hinweis darauf sein.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen*.

¹⁴⁾ R. Nast und H. Schindel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **326**, 201 (1963); R. Nast und C. Richers, ebenda **319**, 320 (1963).

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in einer geschlossenen Apparatur unter Schutzgasatmosphäre (N₂) und sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. In verfl. Ammoniak wurde bei ca. -40°C, in verfl. Methylamin bei ca. -20°C gearbeitet.

Die C- und H-Werte wurden durch Halbmikro-Elementaranalyse, Pt und K nach Aufschluß der Substanz mit konz. H₂SO₄/H₂O₂ als Metall bzw. flammenphotometrisch bestimmt. Der P-Gehalt wurde nach Aufschluß mit Na₂O₂ als Ammoniummolybdatophosphat ermittelt.

IR-Spektren: Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, Perkin-Elmer 225, KBr- bzw. CsJ-Preßlinge, Nujolsuspensionen oder CH₂Cl₂-Lösungen. — Raman-Spektren: Cary 82, Krypton-Laser-Anregung (641.7 nm), kapillar in fester Form oder als CH₂Cl₂-Lösungen. — Leitfähigkeitsmessungen: In Dimethylformamid wie früher¹⁵⁾.

Ausgangsverbindungen: Alle Substanzen wurden nach Literaturangaben hergestellt und unter Stickstoff aufbewahrt: NaC≡CH¹⁵⁾, KC≡CH¹⁵⁾, KC≡CCH₃¹⁵⁾, LiC≡CC₆H₅¹⁶⁾, KC≡CC₆H₅¹⁶⁾. Das Dinatriumsalz des *o*-Diäthynylbenzols wurde durch Umsetzung von *o*-Diäthynylbenzol¹⁷⁾, das aus *o*-Divinylbenzol^{18, 19)} zugänglich ist, mit NaC≡CH in verfl. Ammoniak erhalten.

[1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan]-*cis*-dichloroplatin(II), *cis*-[PtCl₂(dpe)], wurde nach Westland²⁰⁾ aus 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan (dpe)²¹⁾ und K₂PtCl₄ hergestellt.

cis-Diäthynyl[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]platin(II) (1a): Zu einer Lösung von 847.0 mg (1.28 mmol) [PtCl₂(dpe)] in 60 ml verfl. Ammoniak in einem G3-Frittengefäß wurden 121.0 mg (2.52 mmol) NaC≡CH, ebenfalls in 60 ml verfl. Ammoniak gelöst, langsam hinzufiltriert, wobei augenblicklich ein feiner, blaßgelber Niederschlag entstand, der nach 30 min im siedenden Lösungsmittel flockiger wurde. Nach Abfiltrieren wurde 4 mal mit je 25 ml verfl. NH₃ bei -50°C gewaschen und 4 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 55%.

PtC₃₀H₂₆P₂ (643.6) Ber. Pt 30.31 C 55.98 H 4.07 P 9.67
Gef. Pt 30.2 C 54.2 H 4.2 P 9.3
Mol.-Masse 700.2 (kryoskop. in DMSO)

Gasanalytische Acetylenbestimmung: Gef. 7.2% C₂H (Ber. 7.74%).

[1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan]-*cis*-bis(phenyläthynyl)platin(II) (1b): 898.6 mg (1.35 mmol) [PtCl₂(dpe)] wurden in 100 ml verfl. Ammoniak in einem G3-Frittengefäß gelöst und eine Lösung von 288.5 mg (2.67 mmol) LiC≡CC₆H₅ in 50 ml des gleichen Lösungsmittels hinzufiltriert. Der sich sofort bildende blaßgelbe Niederschlag wurde 45 min im siedenden NH₃ gerührt; danach wurde abfiltriert, 4 mal mit je 40 ml fl. NH₃ gewaschen und 7 h an der Hg-Diffusionspumpe bei Normaltemp. getrocknet. Ausb. ca. 85%.

PtC₄₂H₃₄P₂ (795.8) Ber. Pt 24.51 C 63.39 H 4.30 P 7.78
Gef. Pt 24.4 C 62.8 H 5.1 P 7.6
Mol.-Masse 811.6 (kryoskop. in DMSO)

[1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan]-*cis*-dipropinylplatin(II) (1c): 1313.6 mg (1.98 mmol) [PtCl₂(dpe)] wurden in einem G3-Frittengefäß in 80 ml verfl. Methylamin gelöst und im Stickstoffgegenstrom 309.7 mg (3.96 mmol) festes KC≡CCH₃ hinzugegeben. Der sich bildende orange-

¹⁵⁾ R. Nast und K. Vester, Z. Anorg. Allg. Chem. 279, 146 (1955).

¹⁶⁾ R. Nast und W. Pfab, unveröffentlicht, zitiert in l. c.¹⁵⁾.

¹⁷⁾ O. M. Behr, E. Eglinton, A. R. Galbraith und R. A. Raphael, J. Chem. Soc. 1960, 3614.

¹⁸⁾ G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).

¹⁹⁾ G. Wallenwein, Dissertation, Univ. Hamburg 1968.

²⁰⁾ A. D. Westland, J. Chem. Soc. 1965, 3060.

²¹⁾ J. Chatt und F. A. Hart, J. Chem. Soc. 1960, 1378.

gelbe Niederschlag von 1c löste sich auch bei -60°C beträchtlich im Lösungsmittel, so daß 1c durch Abfiltrieren der gelben Lösung und viermaliges Nachwaschen mit je 40 ml verfl. Methylamin vom ausgefallenen, schwerlöslichen KCl abgetrennt werden konnte. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde 5 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet; orangegelbes Pulver, Ausb. 90%.

$\text{PtC}_{32}\text{H}_{30}\text{P}_2$ (671.6) Ber. Pt 29.94 C 57.22 H 4.50 P 9.22

Gef. Pt 29.0 C 56.4 H 4.6 P 9.6

Mol.-Masse 907.7 (Kryoskop. in DMSO)

[1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan]-*o*-phenylendiacetylidoplatin(II) (2): In einem G4-Frittengefäß wurden in 60 ml verfl. Ammoniak 219.8 mg (4.58 mmol) $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ gelöst und dazu im Stickstoffgegenstrom 0.3 ml (294.0 mg, 2.33 mmol) *o*-Diäthynylbenzol ($d = 0.98$) pipettiert. Nach 1 h im siedenden NH_3 wurde die entstandene farblose Lösung von Na_2 -*o*-DB in ein G3-Frittengefäß zu einer weiteren Lösung von 1521.0 mg (2.29 mmol) $[\text{PtCl}_2(\text{dpe})]$ in 130 ml verfl. Ammoniak filtriert. Der sofort ausfallende, fast farblose Niederschlag wurde 1.5 h im siedenden Lösungsmittel gerührt. Anschließend wurde abfiltriert, 5 mal mit je 50 ml verfl. NH_3 gewaschen und 4 h bei Raumtemp. i. Hochvak. abgepumpt. Ausb. ca. 85%.

$\text{PtC}_{36}\text{H}_{28}\text{P}_2$ (717.7) Ber. Pt 27.18 C 60.25 H 3.93 P 8.64

Gef. Pt 27.0 C 58.9 H 4.2 P 8.6

Dikalium-tetrakis(äthynyl)[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]platinat(II) (3a): In einem G3-Frittengefäß wurden in 120 ml verfl. Ammoniak 935.4 mg (1.41 mmol) $[\text{PtCl}_2(\text{dpe})]$ gelöst und dazu 371.3 mg (5.79 mmol) $\text{KC}\equiv\text{CH}$ in 60 ml fl. NH_3 filtriert. Unter Rühren wurde der sofort schwach gelb ausfallende, nach 45 min beinahe farblos werdende Niederschlag in der siedenden Lösung gehalten, danach abfiltriert und 4 mal mit je 50 ml verfl. Ammoniak gewaschen. Nach 5 stdg. Abpumpen bei Raumtemp. fast farbloses Pulver, Ausb. ca. 60%.

$\text{K}_2[\text{PtC}_{34}\text{H}_{28}\text{P}_2]$ (771.8) Ber. K 10.13 Pt 25.27 C 52.90 H 3.65 P 8.02

Gef. K 9.9 Pt 24.9 C 53.0 H 4.2 P 8.3

Gasanalytische Acetylenbestimmung: Gef. 12.66% C_2H (Ber. 12.97%).

Dikalium-[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]tetrakis(phenyläthynyl)platinat(II) (3b): Eine Lösung von 664.5 mg (4.74 mmol) $\text{KC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ in 80 ml verfl. Ammoniak wurde in ein G3-Frittengefäß zu einer Lösung von 663.8 mg (1.0 mmol) $[\text{PtCl}_2(\text{dpe})]$ in 70 ml des gleichen Lösungsmittels filtriert. Der sich bildende hellgelbe Niederschlag wurde 25 min in der siedenden Lösung gerührt, abfiltriert und 4 mal mit je 50 ml verfl. NH_3 gewaschen, danach 2 h bei 20°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 75%.

$\text{K}_2[\text{PtC}_{38}\text{H}_{36}\text{P}_2]$ (1068.2) Ber. K 7.32 Pt 18.26 C 65.21 H 3.39 P 6.79

Gef. K 7.2 Pt 18.1 C 64.6 H 4.5 P 6.3

Dikalium-[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]tetrakis(propinyl)platinat(II) (3c): In einem G3-Frittengefäß wurden 1075.7 mg (1.62 mmol) $[\text{PtCl}_2(\text{dpe})]$ in 80 ml verfl. Methylamin gelöst. Dazu wurden im Stickstoffgegenstrom 534.4 mg (6.84 mmol) festes $\text{KC}\equiv\text{CCH}_3$ gegeben, wobei unter Gelbfärbung des Lösungsmittels feinkristallines KCl ausfiel. Nach 15 min Aufsiedenlassen der Lösung wurde in ein zweites G3-Frittengefäß abfiltriert und auf etwa 20 ml eingengt. Der entstehende gelbe Niederschlag wurde über Nacht bei -70°C stengelassen, abfiltriert und 3 mal mit je 10 ml verfl. Methylamin in der Kälte gewaschen. Nach 3 stdg. Abpumpen i. Hochvak. bei Raumtemp. blieb ein gelbes Pulver zurück. Ausb. 40%.

$\text{K}_2[\text{PtC}_{38}\text{H}_{36}\text{P}_2]$ (827.9) Ber. K 9.44 Pt 23.56 C 55.12 H 4.38 P 7.48

Gef. K 8.9 Pt 23.4 C 55.5 H 4.4 P 7.4