

## Reaktionen von $\text{trans-[Pt(CO}_2\text{R)(CO)(PPh}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$ mit Alkinen: Bildung von Alkynyl- und Alkenylplatin(II)-Komplexen

Howard C. Clark und Konrad v. Werner\*)

Department of Chemistry, University of Western Ontario, London, Ontario N6A 3K7 (Canada)

Eingegangen am 12. Mai 1976

Die Alkoxy-carbonyl-Komplexe  $[\text{Pt(CO}_2\text{R)(CO)(PPh}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$  **1** setzen sich mit Alkinen  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  zu den Acetylidien **2a–c** um. Dagegen entstehen aus **1** und disubstituierten Acetylenen  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  unter Beteiligung der Nucleophile Methanol und Wasser kationische  $\beta$ -Methoxyvinyl- **3**, bzw.  $\beta$ -Hydroxyvinyl-Komplexe **4**. Die Verbindungen **3** und **4** werden mit Methylat- oder Azid-Ionen in neutrale Derivate (**5**, **6**, **8**) umgewandelt. Ferner wird die Synthese von  $\text{Ir(CO}_2\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{CH}_3\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3)[\text{P(CH}_3)_2\text{Ph}_2]_2$  beschrieben. Die Bindungsverhältnisse werden mit Hilfe von NMR- und IR-Daten diskutiert.

### Reactions of $\text{trans-[Pt(CO}_2\text{R)(CO)(PPh}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$ with Alkynes: Formation of Alkynyl- and Alkenylplatinum(II) Complexes

The alkoxy-carbonyl complexes  $[\text{Pt(CO}_2\text{R)(CO)(PPh}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$  **1** react with alkynes  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  to give the acetylides **2a–c**. On the other hand, cationic  $\beta$ -methoxyvinyl **3** or  $\beta$ -hydroxyvinyl complexes **4**, respectively, are obtained from the reactions of **1** with disubstituted acetylenes  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  under participation of the nucleophiles methanol and water. Compounds **3** and **4** are converted into neutral derivatives (**5**, **6**, **8**) by methoxide or azide ions. The synthesis of  $\text{Ir(CO}_2\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{CH}_3\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3)[\text{P(CH}_3)_2\text{Ph}_2]_2$  is described. Bonding is discussed for the new complexes by means of n. m. r. and i. r. data.

Übergangsmetall-Zwischenstufen mit  $\sigma$ -gebundenen Alkoxy-carbonyl-Liganden sind für die „Carboalkoxylierung“ von Alkenen oder Alkinen mit Kohlenmonoxid und Alkoholen vorgeschlagen worden<sup>1)</sup>. Am Beispiel eines (Alkoxy-carbonyl)palladium(II)-Komplexes wurde die Übertragung der  $\text{CO}_2\text{R}$ -Gruppe vom Metall auf das Olefin nachgewiesen<sup>2)</sup>. Der Mechanismus dieser Umsetzungen blieb jedoch unklar, da es bisher nicht gelang, den durch Einschleppungsreaktion der ungesättigten Verbindung in die Metall-Kohlenstoff-Bindung gebildeten Primärkomplex zu isolieren. Wir untersuchten daher die Reaktion von (Alkoxy-carbonyl)platin(II)-Verbindungen mit Alkinen, die im Falle einer solchen Insertion zu stabilen  $\beta$ -(Alkoxy-carbonyl)alkenyl-Derivaten führen sollte.

Neutrale Komplexe des Typs  $\text{trans-Pt(CO}_2\text{R)(Cl)L}_2$ <sup>3,4)</sup> ( $\text{L}$  = tertiäres Phosphin) setzen sich in Aceton-Lösung bei 50°C langsam und in wenig übersichtlicher Weise unter Verlust des  $\text{CO}_2\text{R}$ -Liganden um. So entstehen z. B. aus  $\text{Pt(CO}_2\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2$  und Acetylendicarbonsäure-di-

\*) Korrespondenzadresse: Hoechst AG, D-8261 Werk Gendorf.

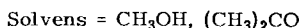
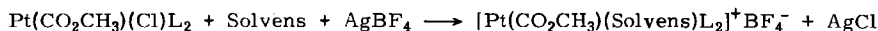
<sup>1)</sup> R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5518 (1968); **94**, 2712 (1972).

<sup>2)</sup> S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto und K. Ataka, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3180 (1973).

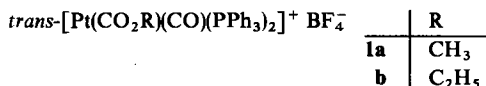
<sup>3)</sup> H. C. Clark, K. R. Dixon und W. J. Jacobs, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1346 (1969).

<sup>4)</sup> H. C. Clark und K. v. Werner, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **4**, 355 (1974).

methylester innerhalb eines Tages hauptsächlich die Verbindungen *cis*-PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Pt(CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>CC≡CCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Da an kationischen Komplexen eine stärkere Aktivierung des Alkins zu erwarten war<sup>5)</sup>, wurde die Synthese geeigneter Ausgangssubstanzen auf folgendem Wege versucht:

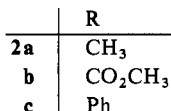


Hierbei trat jedoch eine Silber(I)-katalysierte Spaltung des Methoxycarbonyl-Restes ein<sup>6)</sup>, die unter Bildung von Kohlendioxid und des bekannten Komplexes<sup>7)</sup> [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> verlief. Sämtliche weiteren Reaktionen wurden deshalb mit den leicht zugänglichen Verbindungen **1**<sup>8)</sup> durchgeführt.



Die im folgenden beschriebenen Reaktionen von **1** mit Alkinen sind dadurch gekennzeichnet, daß sich aus dem CO<sub>2</sub>R-Liganden und dem Wasserstoff-Ion einer protonaktiven Verbindung eine gute austretende Gruppe, Kohlenmonoxid und Alkohol, bildet. Dagegen fand in keinem Fall die erhoffte Insertion des Alkins in die Pt–CO<sub>2</sub>R-Bindung statt.

Bei der Umsetzung von **1a** mit Alkinen, die ein terminales H-Atom besitzen, entstehen die entsprechenden Alkinyl-Verbindungen (**2a–c**).



Diese Reaktion kann als Spezialfall der erstmals von *Kruck* und *Noack*<sup>9)</sup> beschriebenen sauren Spaltung von metallgebundenen CO<sub>2</sub>R-Gruppen aufgefaßt werden.

Die *trans*-Struktur von **2a** folgt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (s. Tab. 1), welches für die Methylprotonen ein Triplett, verursacht durch Kopplung mit den äquivalenten, *trans*-ständigen <sup>31</sup>P-Kernen, sowie Satelliten durch Kopplung mit <sup>195</sup>Pt (34% natürliche Häufigkeit) zeigt.

Im Unterschied zu neutralen Propinylplatin(II)-Komplexen<sup>10)</sup> reagiert **2a** nicht mit Alkoholen und Tetrafluoroborsäure zu Carben-Derivaten.

Durch Einwirkung disubstituierter Alkine auf **1** in Methanol werden in langsamer Reaktion die Methoxyvinyl-Komplexe **3** gebildet. Mit 2-Butin ließ sich bei Temperaturen bis 60°C keine Reaktion feststellen. Wird Ethanol anstelle von Methanol verwendet, so erfolgt Reduktion zu rotgefärbten Produkten, vermutlich Platin(0)-Clustern.

<sup>5)</sup> M. H. Chisholm und H. C. Clark, *Acc. Chem. Res.* **6**, 202 (1973).

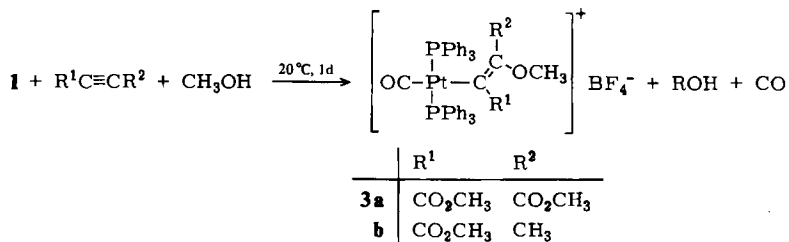
<sup>6)</sup> Vgl.: H. Kurosawa, *Inorg. Chem.* **14**, 2148 (1975).

<sup>7)</sup> D. A. Phillips, M. Kubota und J. Thomas, *Inorg. Chem.* **15**, 118 (1976).

<sup>8)</sup> W. Beck und K. v. Werner, *Chem. Ber.* **104**, 2901 (1971).

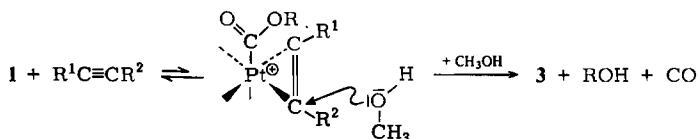
<sup>9)</sup> T. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber.* **97**, 1693 (1964).

<sup>10)</sup> M. H. Chisholm und D. A. Couch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 42.



Für die  $\beta$ -Methyl-Gruppe von **3b** wird im  $^1H$ -NMR-Spektrum ein Pseudo-Quintett mit einem Verhältnis der Peakintensitäten von 1:6:10:6:1 beobachtet. Diese Signalform ergibt sich durch Kopplung der  $CH_3$ -Protonen mit den beiden *trans*-Phosphoratomen und  $^{195}Pt$  sowie aus der Tatsache, daß hier  $^4J(Pt-H)$  zufällig den doppelten Betrag von  $^5J(P-H)$  besitzt. Ferner läßt der geringe Wert der  $Pt-H$ -Kopplung von 2.8 Hz auf die *cis*-Anordnung von  $CH_3$  und  $Pt$  bezüglich der Doppelbindung schließen<sup>11)</sup>, während für das *trans*-Isomere  $^4J(Pt-H)$  ca. 15 Hz betragen sollte<sup>12)</sup>.

Mit großer Wahrscheinlichkeit verläuft die Bildung von **3** nach folgendem Schema:



Danach wird zunächst das Alkin langsam und reversibel an **1** gebunden. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion sich mit steigender Alkin-Konzentration erhöht. Für Lösungen von **1a** in Methanol, Aceton, Dichlormethan oder Chloroform, welche Acetylendicarbonsäuredimethylester in großem Überschuß enthielten, lag jedoch die Stationärkonzentration des postulierten  $\pi$ -Komplexes unterhalb der IR- oder NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze. Während Methylplatin(II)-Verbindungen mit elektronenziehend substituierten Alkinen verschiedene  $\pi$ -Alkin-Addukte des Typs  $Pt(CH_3)(Cl)(R^1C\equiv CR^2)L_2$  bilden<sup>11, 13, 14)</sup>, wurden bisher keine analogen Alkoxy-carbonyl-Komplexe gefunden. Im Vergleich zur  $CH_3$ -Gruppe verringern  $CO_2R$ -Liganden offenbar die Elektronendichte am Platin; dies stimmt mit der geringen Reaktivität von (Alkoxy-carbonyl)platin(II)-Komplexen bei oxidativen Additionsreaktionen überein<sup>4)</sup>.

Im zweiten Schritt erfolgt ein nucleophiler Angriff des Methanols am aktivierten Alkin-Liganden. Dabei sollte die sterisch günstigere Annäherung des Nucleophils von der Außenseite bevorzugt zu einer  $(Pt=C-OCH_3)$ -Einheit mit *trans*-Konfiguration führen, die z. B. im Produkt **3b** vorliegt. Der bei der Übertragung des Methanolprotons auf die koordinierte Alkoxy-carbonyl-Gruppe ablaufende Mechanismus ist noch ungeklärt. Als wichtiger Faktor ist eine Konkurrenz der elektrophilen Zentren von Alkin

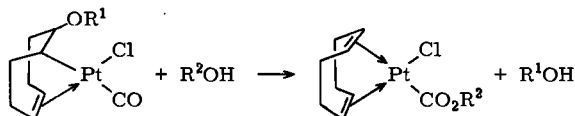
<sup>11)</sup> Vgl.: T. G. Appleton, M. H. Chisholm, H. C. Clark und K. Yasufuku, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6600 (1974).

<sup>12)</sup> H. C. Clark und K. v. Werner, J. Organomet. Chem. **101**, 347 (1975).

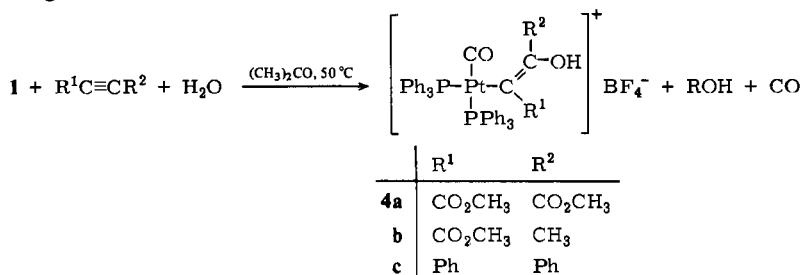
<sup>13)</sup> H. C. Clark und R. J. Puddephatt, Inorg. Chem. **10**, 18 (1971).

<sup>14)</sup> N. Chaudhurry und R. J. Puddephatt, J. Organomet. Chem. **87**, C 45 (1975).

und Carbonyl-Ligand um das Nucleophil  $\text{CH}_3\text{OH}$  anzunehmen, wobei die Elektrophilie der betreffenden Kohlenstoff-Atome vom Typ der CC-ungesättigten Verbindung und der Natur der restlichen Liganden abhängt. Sehr interessant ist in diesem Zusammenhang eine von *Vitagliano* gefundene Reaktion<sup>15)</sup>, die im Prinzip eine Umkehrung des zu **3** führenden Reaktionsverlaufes darstellt:



Ausgehend von **1** und Alkinen  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  lassen sich in Aceton, das Spuren von Wasser enthält, die  $\beta$ -Hydroxyvinyl-Komplexe **4** darstellen. Im Unterschied zur analogen Synthese von **3** sind hierzu höhere Temperaturen erforderlich, da Wasser, verglichen mit Methanol, ein schwaches Nucleophil ist. *cis*-Stilben, Malein- oder Fumarsäure-dimethylester reagieren nicht.



Das für die Methyl-Gruppe von **4b** erhaltene Kernresonanz-Signal war bei 100 MHz zu wenig aufgelöst, um die genaue Größe der Kopplungskonstanten ermitteln zu können. Das Signal erschien angenähert als Pseudo-Quartett (Intensitäten ca. 1 : 5 : 5 : 1). Diese Bandenform ist für den Fall nichtäquivalenter Phosphoratome mit stark verschiedener Kopplung zur Methylgruppe zu erwarten, wenn die größere der beiden Kopplungskonstanten  $^5J(\text{P-H})$  etwa halb so groß wie  $^4J(\text{Pt-H})$  ist.

Die IR-Spektren von **4a** und **4b** weisen auf das Vorliegen einer starken Wasserstoff-Brückenbindung zwischen der Estergruppe  $\text{R}^1$  und dem Hydroxy-Proton hin. Die sehr schwache, breite Bande bei  $3140\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von **4a** wird der Valenzschwingung  $\nu(\text{O-H})$  zugeordnet. Die Carbonylabsorption von  $\text{R}^1$  ist in **4a, b** gegenüber den Verbindungen **3** im festen Zustand wie in Lösung langwellig verschoben und erscheint bei  $1600-1630\text{ cm}^{-1}$ . Die entsprechende  $\nu(\text{C=O})$ -Bande der Enolform des Acetylacetons liegt vergleichsweise bei  $1610\text{ cm}^{-1}$ <sup>16)</sup>. Im  $^1\text{H-NMR}$  verursacht das acide, enolische Proton ein Singulett bei tiefem Feld ( $\delta = 11.3-11.7\text{ ppm}$ , je nach Lösungsmittel und Konzentration), das nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  verschwindet. Für den Komplex  $\text{Pt}(\text{acac})(\text{Cl})\text{[CH}_3(\text{CO})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}]$ <sup>17)</sup>, der nach Untersuchungen von *Tsutsui* et al. einen  $\pi$ -koordinierten Enol-Liganden mit Wasserstoff-Brücke enthält<sup>18)</sup>, wurden spektro-

<sup>15)</sup> A. *Vitagliano*, J. Organomet. Chem. **81**, 261 (1974).

<sup>16)</sup> S. *Braioz*, D. *Hadzi* und G. *Rossmly*, Trans. Faraday Soc. **52**, 464 (1956).

<sup>17)</sup> D. *Gibson*, J. *Lewis* und C. *Oldham*, J. Chem. Soc. A **1967**, 72.

<sup>18)</sup> J. *Hillis*, J. *Francis*, M. *Ori* und M. *Tsutsui*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4800 (1974).

skopische Daten angegeben, welche geeignet sind, die für **4a, b** getroffenen Zuordnungen zu stützen.

Tab. 1. Spektroskopische Daten  
<sup>1</sup>H-NMR (δ-Werte in ppm, J in Hz)

Verbindung	C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Sonstige Peaks
<b>2a</b>		≡C-CH <sub>3</sub> 1.23 (t), <sup>5</sup> J(P-H) 2.8, <sup>4</sup> J(Pt-H) 15.2
<b>2b</b>	2.94	
<b>3a</b>	3.30, 3.41	OCH <sub>3</sub> 2.84
<b>3b</b>	3.07	OCH <sub>3</sub> 2.97; =C-CH <sub>3</sub> 1.01, <sup>5</sup> J(P-H) 1.4, <sup>4</sup> J(Pt-H) 2.8
<b>4a</b>	3.32, 3.49	OH 11.37
<b>4b</b>	3.05	=C-CH <sub>3</sub> 1.24, <sup>5</sup> J(Pt-H) ≈ 3
<b>5</b>	2.91, 3.43	OCH <sub>3</sub> 2.60; Pt-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 2.19, <sup>4</sup> J(Pt-H) 4.0
<b>6</b>	3.05, 3.43	OH 11.78; Pt-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 2.32, <sup>4</sup> J(Pt-H) 4.2
<b>7</b>	3.10, 3.41	
<b>8</b>	3.17, 3.30	OH 11.60
<b>9</b>	3.59, 3.84	Ir-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 2.90; P-CH <sub>3</sub> 2.21 (d), <sup>2</sup> J(P-H) 9.1 1.57 (d), <sup>2</sup> J(P-H) 8.6

Charakteristische IR-Absorptionen (cm<sup>-1</sup>)

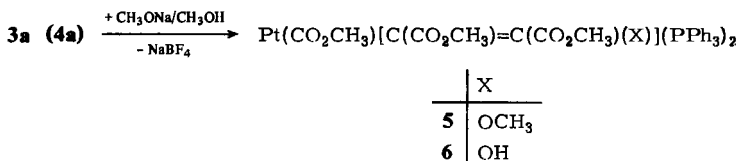
Verbindung	νC≡O	νC=O	νC-O	νC=C	Sonstige Banden
<b>2a</b>	2123 vs				νC≡C 2159 w
<b>2b</b>	2111 vs	1631 s			νC≡C 2130 w
<b>2c</b>	2117 vs				νC≡C 2140 w
<b>3a</b>	2098 vs	1692 s	1300 s 1237 s	1599 w	
<b>3b</b>	2099 vs	1692 s	1260 m	1586 m	
<b>4a</b>	2101 vs	1733 s 1631 m	1236 vs	1578 m	νO-H 3140 vw
<b>4b</b>	2106 vs	1601 m	1225 m		
<b>4c</b>	2100 vs			1593 w	νO-H 3320 w
<b>5</b>		1696 vs 1631 s (Pt-(CO)-)	1268 s 1200 vs 1050 s		
<b>6</b>		1712 s 1611 m 1630 vs (Pt-(CO)-)	1291 s 1219 vs 1039 vs	1580 w	
<b>7</b>		1697 vs 1668 s (Pt-(CO)-)	1202 vs 1028 s	1607 m	
<b>8</b>		1707 s 1618 m	1298 m 1223 vs	1570 w	ν <sub>as</sub> NCO 2238 vs
<b>9</b>	2000 vs	1694 s 1678 m 1617 s (Ir-(CO)-)	1218 s 1072 s		νC≡C 1777 m

Relative Intensität: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark.

Die Alkenyl-Komplexe **3** und **4** zeigen erwartungsgemäß ein sehr ähnliches chemisches Verhalten. Bemerkenswert ist die hohe Stabilität der Pt-C-Bindungen: Aus Chloroform-

Lösungen, die mit HCl-Gas gesättigt waren, ließen sich **3a** und **4a** nach mehrstündigem Erwärmen auf 60°C unverändert zurückgewinnen.

Der Carbonyl-Ligand ist in **3** und **4** wesentlich fester als in **1** gebunden. In Versuchen zur Substitution des CO mit neutralen (Triphenylphosphin, *p*-Tolylisonitril) oder anionischen (Halogenid, Diethylbispyrazolylborat) Liganden wurde bei Temperaturen bis 40°C keine Reaktion festgestellt. Dagegen wird das koordinierte Kohlenmonoxid sehr leicht von Methylat-Ionen angegriffen, wobei aus **3a** der Komplex **5** bzw. aus **4a** der Komplex **6** entsteht.



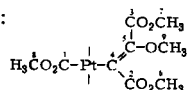
Zur genaueren Untersuchung der Bindungsverhältnisse wurden neben den <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Tab. 1) auch die <sup>13</sup>C-NMR-Parameter dieser Produkte ermittelt; die Ergebnisse sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2. <sup>13</sup>C-Kernresonanz der Verbindungen **5** und **6** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>a)</sup>  
(δ-Werte in ppm, *J* in Hz)

	5	6	
C=O	C-1	192.13 (t), <sup>2</sup> <i>J</i> (C-P) 11.2	193.19 (d), <sup>2</sup> <i>J</i> (C-P) 11.0
	C-2	166.09 (t), <sup>2</sup> <i>J</i> (C-Pt) ≈ 6	165.56 (t), <sup>2</sup> <i>J</i> (C-Pt) ≈ 6
	C-3	175.09	178.52
C=C	C-4	156.70 (t), <sup>2</sup> <i>J</i> (C-P) 12.0	120.75 (d), <sup>2</sup> <i>J</i> (C-P) 12.8
	C-5	144.28	155.86
	C-Phenyl	135.63 – 127.46 (m)	135.61 – 127.44 (m)
C-O	C-6	49.14	50.39
	C-7	51.02	51.38
	C-8	48.35 (t), <sup>3</sup> <i>J</i> (C-Pt) 11.2	47.69 (t), <sup>3</sup> <i>J</i> (C-Pt) 11.2
	C-9	59.04	–

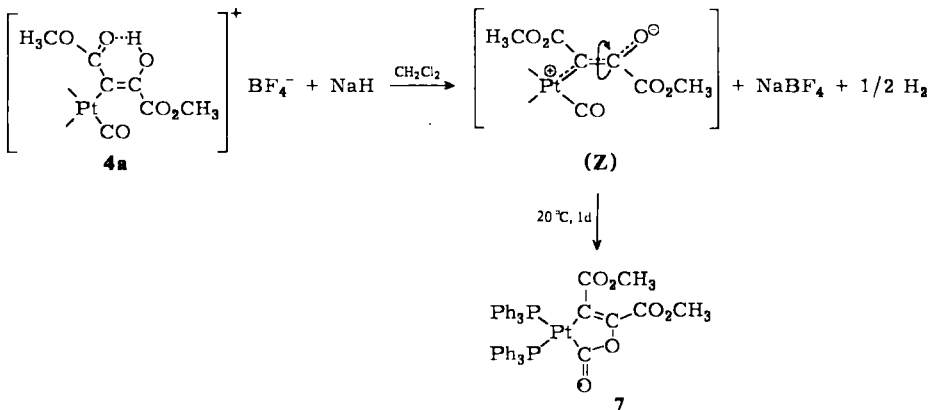
d = Dublett; t = Triplett; m = Multipllett.

a) Zuordnung:



Es wird die erwartete Zahl von C-Atomen gefunden. Die metallgebundenen Kohlenstoffe C-1 und C-4 sind an der Aufspaltung durch <sup>31</sup>P erkennbar; aus den erhaltenen Multiplizitäten kann für **5** auf *trans*-, für **6** dagegen auf *cis*-Konfiguration des Komplexes geschlossen werden. Dies stimmt mit unseren Strukturvorschlägen für die Verbindungen **3b** und **4b** überein. Zusätzlich weist das für **6** gefundene hohe Dipolmoment von 13.4 D auf das Vorliegen des *cis*-Isomeren hin. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Spektren besteht ferner in der großen Differenz der δ-Werte der olefinischen C-Atome C-4 und C-5. Die für **6** beobachtete starke Abschirmung von C-4 bestätigt den ausgeprägten Enol-Charakter dieses Komplexes.

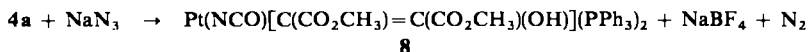
Eine interessante Variante der nucleophilen Addition von Alkoholat am CO-Liganden liegt im Falle der baseninduzierten, intramolekularen Ringschluß-Reaktion von **4a** zum Platinalacton **7** vor.



Die farblose Lösung von **4a** in Dichlormethan färbt sich auf Zusatz von Natriumhydrid unter Wasserstoff-Entwicklung intensiv gelb. Unter Verschwinden der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorption von **4a** ( $2100 \text{ cm}^{-1}$ ) entsteht gleichzeitig eine neue IR-Bande bei  $2075 \text{ cm}^{-1}$ , die wir dem koordinierten CO der dipolaren Zwischenstufe **Z** zuordnen. In **Z** kann eine Schwächung der CC-Doppelbindung durch  $\pi$ -Elektronentransfer zum Zentralmetall angenommen werden, welche die zur Bildung von **7** erforderliche *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierung erleichtert. Auch für die Isomerisierung ähnlicher Alkenyl-Liganden in Rhodium(III)-Komplexen, die ebenfalls bei Raumtemperatur verläuft, wurde ein dipolarer Mechanismus postuliert<sup>19)</sup>. Shaw und Mitarbb. beschrieben kürzlich einige Fünfring-Lactone des Platins(II), welche große Ähnlichkeit mit **7** besitzen<sup>20)</sup>.

Wenn Lösungen von **4a** in Dichlormethan oder Aceton im Anschluß an die Hydrid-Reaktion mit Methanol versetzt werden, läßt sich nach kurzer Zeit **6** in guter Ausbeute isolieren. Die bei der Synthese von **6** aus **4a** und Natrium-methylat intermediär auftretende Gelbfärbung legt somit die Vermutung nahe, daß auch hier **Z** als echte Zwischenstufe auftritt.

Die Reaktion des Azid-Ions mit komplex gebundenem CO führt zu Isocyanato-Verbindungen<sup>21, 8)</sup>. Entsprechend läßt sich **4a** zu **8** umsetzen.

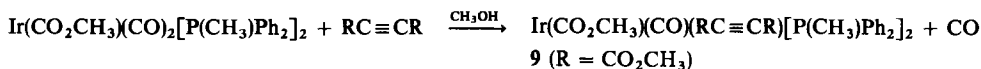


Bei der Umsetzung von Dicarboxyl(methoxycarbonyl)bis(methyldiphenylphosphin)-iridium(I)<sup>4)</sup> mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Methanol erfolgt nach Substitution einer Carbonyl-Gruppe kein anschließender Angriff des Alkohols am  $\pi$ -koordinierten Alkin. Diphenylacetylen gibt keinen  $\pi$ -Komplex.

<sup>19)</sup> D. W. Hart und J. Schwartz, J. Organomet. Chem. **87**, C 11 (1975).

<sup>20)</sup> H. D. Empsall, B. L. Shaw und A. J. Springer, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 185.

<sup>21)</sup> W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H. S. Smedal, Chem. Ber. **101**, 2143 (1968).



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** beweist die Nichtäquivalenz der Phosphine und folglich das Fehlen einer Symmetrieebene.

Diese Arbeit wurde von der Fa. *Procter & Gamble* durch ein Auslandsstipendium sowie vom *National Research Council of Canada* finanziell unterstützt. Wir danken Prof. *W. Beck*, Universität München, für interessante Diskussionen und Dr. *J. E. H. Ward* für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden meist unter Stickstoff ausgeführt. Es wurden Lösungsmittel der Qualität „spectrograde“ verwendet. Die chromatographische Reinigung der Rohprodukte erfolgte an „Florasil“ (100–200 mesh) der Fisher Scientific Company. Sämtliche neuen Komplexe bilden luftstabile Kristalle. Die Verbindungen **2a–c** sind blaßgelb, alle anderen sind farblos. Analytische und physikalische Daten sind in Tab. 3 angegeben. Die Elementaranalysen wurden

Tab. 3. Analysenwerte der neuen Verbindungen

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		Zers.-Bereich (°C)
		C	H	
<b>2a<sup>a)</sup></b>	[PtC <sub>40</sub> H <sub>33</sub> OP <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (873.6)	Ber. 55.00	3.81	171–176
		Gef. 54.85	3.91	
<b>2b</b>	[PtC <sub>41</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (917.6)	Ber. 53.67	3.61	148–154
		Gef. 53.57	4.19	
<b>2c</b>	[PtC <sub>45</sub> H <sub>35</sub> OP <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (935.6)	Ber. 57.77	3.77	188–192
		Gef. 57.84	3.87	
<b>3a</b>	[PtC <sub>44</sub> H <sub>39</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (1007.6)	Ber. 52.45	3.90	189–194
		Gef. 52.49	3.92	
<b>3b</b>	[PtC <sub>43</sub> H <sub>39</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (963.6)	Ber. 53.60	4.08	188–189
		Gef. 54.02	4.09	
<b>4a</b>	[PtC <sub>43</sub> H <sub>37</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (993.6)	Ber. 51.98	3.75	193–196
		Gef. 52.15	3.89	
<b>4b</b>	[PtC <sub>42</sub> H <sub>37</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (949.6)	Ber. 53.12	3.93	147–149
		Gef. 52.86	4.26	
<b>4c</b>	[PtC <sub>51</sub> H <sub>41</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (1029.7)	Ber. 59.49	4.01	185–195
		Gef. 59.80	4.02	
<b>5</b>	PtC <sub>45</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> (951.9)	Ber. 56.78	4.45	168–169
		Gef. 57.21	4.58	
<b>6<sup>b)</sup></b>	PtC <sub>44</sub> H <sub>40</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> (937.8)	Ber. 56.35	4.30	153–154
		Gef. 56.49	4.33	
<b>7</b>	PtC <sub>43</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (905.8)	Ber. 57.02	4.01	137–141
		Gef. 56.13	4.10	
<b>8<sup>c)</sup></b>	PtC <sub>43</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (920.8)	Ber. 56.09	4.05	186–192
		Gef. 55.89	4.00	
<b>9</b>	IrC <sub>35</sub> H <sub>35</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (906.8)	Ber. 47.69	4.11	137–139
		Gef. 48.35	4.19	

<sup>a)</sup> Leitfähigkeit in Aceton (20°C): Λ<sub>0</sub> = 115 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

<sup>b)</sup> Mol.-Masse (osmometr. in Chloroform) 931. Dipolmoment in Benzol: 13.4 D. Sauerstoff: Ber. 11.94, Gef. 11.54.

<sup>c)</sup> Stickstoff: Ber. 1.52, Gef. 1.44.



von Chemalytics, Inc., Tempe, Arizona, und vom Mikrolabor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen mit TMS als internem Standard.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA-100 Gerät bei 100 MHz registriert,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit einem Varian XL-100-15 Spektrometer bei 25.2 MHz (Fourier transform-Technik mit Protonentkopplung). IR-Spektren wurden an Nujol-Suspensionen mit einem Perkin-Elmer 621-Spektrophotometer erhalten und mit Hilfe von Polystyrol-Banden geeicht.

*Verbesserte Darstellung von trans-Methoxycarbonyl- bzw. -(Ethoxycarbonyl)carbonylbis(triphenylphosphin)platin(II)-tetrafluoroborat (1a und 1b):* 3.39 g  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>22</sup> (2.0 mmol) wurden in 50 ml Dichlormethan (getrocknet durch Destillation über Calciumhydrid) suspendiert und 3 ml Methanol bzw. Ethanol zugegeben. Das Gemisch wurde in einen Autoklaven übergeführt und 3 h unter einem Kohlenmonoxid-Druck von 4.5 bar gerührt. Die erhaltene Lösung wurde mit etwas Aktivkohle geschüttelt, filtriert und bei reduziertem Druck auf ca. 15 ml eingengt. Bei langsamer Zugabe von Diethylether bildeten sich farblose Nadeln. Die Lösung wurde einige h auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt, die Kristalle abfiltriert und mit Ether gewaschen. Ausb. 2.86 g (80%) bzw. 2.76 g (76%).

Zahlreiche Versuche, analoge Komplexe mit alkylsubstituierten Phosphinen darzustellen, führten (wegen der leichten Reduktion zu Platin(0)-Komplexen) nicht zu reinen Produkten.

*trans-Carbonyl(1-propinyl)bis(triphenylphosphin)platin(II)-tetrafluoroborat (2a):* Auf eine entgaste, gefrorene Lösung von 179 mg **1a** (0.2 mmol) in wasserfreiem Methanol wurde ein geringer Überschuß von Propin kondensiert. Nach Abschmelzen der Ampulle wurde die Mischung während 30 min auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst und die Lösung durch eine kurze Florisil-Säule laufen gelassen. Das nach Zugabe von Ether und Köhlen erhaltene Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 110 mg (63%).

*Carbonyl[(methoxycarbonyl)ethinyl]- bzw. Carbonyl(phenylethinyl)bis(triphenylphosphin)platin(II)-tetrafluoroborat (2b und 2c):* Zu einer Lösung von 223 mg **1a** (0.25 mmol) in 20 ml Methanol wurde die stöchiometrische Menge des entsprechenden Alkins (22 mg  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$  oder 25.5 mg  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ ) gegeben. Nach 30 min Erwärmen auf  $30^\circ\text{C}$  wurde wie bei **2a** aufgearbeitet. Ausb. 94 mg (41%) bzw. 180 mg (77%).

Die Synthese von **2a–c** in Aceton statt in Methanol ergab geringere Ausbeuten.

*$\sigma$ -Vinylether-Komplexe des Typs  $[\text{Pt}(\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{OCH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$  (3a, b):* 0.2 mmol **1a** (179 mg) oder **1b** (182 mg), gelöst in 25 ml wasserfreiem Methanol, wurden mit 0.05 ml  $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$  oder  $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$  versetzt und auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 2 h wurde der Alkohol i. Vak. entfernt, der Rückstand in 7 ml Dichlormethan aufgenommen und durch Florisil gegeben. Auf Zusatz von Diethylether und allmähliches Abkühlen auf  $-10^\circ\text{C}$  bildeten sich prismenförmige Kristalle. Ausb. 197 mg (98%) bzw. 121 mg (63%). Bei Raumtemp. waren zur vollständigen Umsetzung 24 h erforderlich.

*$\sigma$ -Enol-Komplexe  $[\text{Pt}(\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{OH})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$  (4a–c):* 0.2 mmol **1a** oder **1b** wurden in 20 ml Aceton, welches 0.1% Wasser enthielt, gelöst und das jeweilige Alkin im Überschuß (0.05 ml  $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$  oder  $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$  bzw. 445 mg  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ) zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde in einem Bad von  $52^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei die Lösung für **4a** und **4b** nach 3 h eine orange, für **4c** nach 6 h eine gelbe Färbung aufwies. Die Aufarbeitung erfolgte wie für die Komplexe **3** beschrieben. Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether ergab

<sup>22</sup> W. Beck, P. Kreutzer und K. v. Werner, Chem. Ber. **104**, 528 (1971).

farblose Nadeln, die mehrere h bei 40°C i. Hochvak. getrocknet wurden, um eingeschlossenes Aceton zu entfernen. Ausb. 129 mg (65%) **4a**, 61 mg (32%) **4b**, 113 mg (55%) **4c**.

In einem Versuch mit **1a** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurden nach beendeter Umsetzung die flüchtigen Anteile in einer Kühlfalle gesammelt. Durch GC dieses Kondensats ließ sich das entstandene Methanol nachweisen.

*trans*-[2-Methoxy-1,2-bis(methoxycarbonyl)vinyl](methoxycarbonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**5**): Eine Lösung von 14 mg Natriummethylat (0.26 mmol) in 5 ml Methanol wurde tropfenweise und unter Rühren zu 252 mg **3a** (0.25 mmol), gelöst in 10 ml Methanol, gegeben. Es bildeten sich sofort Kristalle, die nach langsamem Abkühlen der Lösung auf -10°C abfiltriert wurden. Waschen mit wenig eiskaltem Methanol, Umkristallisieren aus Dichlormethan/Diethylether. Ausb. 190 mg (80%).

*cis*-[2-Hydroxy-1,2-bis(methoxycarbonyl)vinyl](methoxycarbonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**6**): Die Verbindung wurde aus Natriummethylat und 248 mg **4a** (0.25 mmol) analog zu **5** hergestellt. Nach Zugabe jedes einzelnen Tropfens der Methylatlösung wurde eine intensive, jedoch fast augenblicklich verschwindende Gelbfärbung beobachtet. Ausb. 195 mg (83%).

*Darstellung des Platinalactons* (**7**): In einem ausgeheizten Quarzkölbchen wurden 248 mg **4a** (0.25 mmol) in 10 ml wasser- und ethanolfreiem Dichlormethan gelöst, und zu der magnetisch gerührten und mit einem Eisbad gekühlten Lösung wurden 6 mg Natriumhydrid (0.25 mmol) hinzugefügt. Die Lösung färbte sich unter Wasserstoffentwicklung kräftig gelb. Nach Entfernen der Kühlung wurde noch 15 min gerührt, dann ließ man im Dunkeln 24 h stehen. Danach wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit 3 ml Dichlormethan extrahiert und die erhaltene Lösung filtriert. Füllen mit Petrolether und Kühlen ergab ein festes, gelbliches Rohprodukt, das durch fraktionierende Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether gereinigt wurde. Ausb. 41 mg (18%).

[2-Hydroxy-1,2-bis(methoxycarbonyl)vinyl]isocyanatobis(triphenylphosphin)platin(II) (**8**): Eine Lösung von 199 mg **4a** (0.2 mmol) in 20 ml Methanol wurde unter Rühren mit 14.3 mg gepulvertem Natriumazid (0.22 mmol) versetzt. Zunächst trat Trübung auf, dann bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach einigen h bei -5°C wurden die Kristalle abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether umkristallisiert. Ausb. 156 mg (85%).

(Acetylendicarbonsäure-dimethylester)carbonyl(methoxycarbonyl)bis(methyldiphenylphosphin)iridium(I) · Dichlormethan (**9**): Zu einer Suspension von 270 mg Ir(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>[P(CH<sub>3</sub>)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.38 mmol) in 20 ml Methanol wurden 57 mg Acetylendicarbonsäure-dimethylester (0.4 mmol) gegeben. Unter CO-Entwicklung entstand eine gelbe Lösung. Nach 16 h wurde der Alkohol im Rotationsverdampfer entfernt und das so erhaltene gelbe Öl in 5 ml Dichlormethan gelöst. Chromatographie an Florisil (0.4 · 1.5 cm-Säule), Einengen auf 2 ml sowie langsame Zugabe einer Diethylether/n-Hexan-Mischung (1 : 1) ergab **9** als plättchenförmige Kristalle. Ausb. 145 mg (42%).

[215/76]