

Reaktionen von Quadratsäure mit Triphenylphosphin-Platin(0)-Verbindungen¹⁾

Wolfgang Beck^{*)}, Franz Goetzfried^{*)} und Michael W. Chen^{**)}

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2^{*)}, und

Department of Chemistry, University of Wisconsin,
Madison, Wisconsin 53706, U. S. A. ^{**)}

Eingegangen am 15. Februar 1978

Quadratsäure zeigt gegenüber Pt⁰-Verbindungen drei Reaktionsmöglichkeiten: Der Säurecharakter der Quadratsäure kommt bei der Bildung des kationischen Hydridkomplexes $[\text{HPt}(\text{PPh}_3)_3]^{\oplus} [\text{HC}_4\text{O}_4]^{\ominus}$ (**1**) aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ zum Ausdruck; mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ entsteht dagegen der Olefinkomplex **2**. Erhitzen von **1** bzw. **2** auf 130°C liefert unter Öffnung des Vierrings das Dihydroxyplatinacyclopentendion **3**.

Reactions of Squaric Acid with Triphenylphosphine Platinum(0) Compounds¹⁾

Squaric acid shows three types of reactions with zerovalent platinum compounds: with $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ it reacts as an acid to form $[\text{HPt}(\text{PPh}_3)_3]^{\oplus} [\text{HC}_4\text{O}_4]^{\ominus}$ (**1**). From $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ the olefin complex **2** is obtained. Heating of **1** and **2**, respectively, leads to ring opening to give the dihydroxyplatinacyclopentenedione **3**.

Das komplexchemische Verhalten der Quadratsäure²⁾ wurde bisher nur wenig untersucht. West und Niu³⁾ berichteten über die Darstellung von Metall(II)- und Metall(III)-Verbindungen, $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} z. B. Ni, Zn; M^{III} z. B. Al, Fe). Die Strukturen dieser Verbindungen wurden vor kurzem röntgenographisch aufgeklärt⁴⁾. In Fortführung unserer Untersuchungen über Reaktionen von Metallkomplexen mit gespannten Ringsystemen¹⁾ wurde das Verhalten von Quadratsäure gegenüber Platin(0)-Verbindungen geprüft.

Reaktion als Säure

Quadratsäure ist eine starke zweibasige Säure ($\text{p}K_1 = 0.54$, $\text{p}K_2 = 3.48^5)$. Die Umsetzung mit Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) in siedendem THF liefert unter Ab-

¹⁾ VIII. Mitteilung über Reaktionen von Metallkomplexen mit gespannten Ringen; VII. Mittel.: W. Danzer, W. Beck und M. Keubler, Z. Naturforsch., Teil B 31, 1360 (1976).

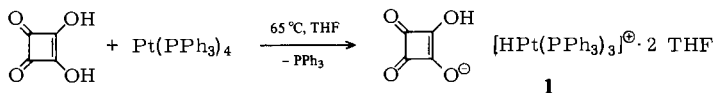
²⁾ ^{2a)} H. E. Sprenger und W. Ziegenbein, Angew. Chem. 80, 541 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 530 (1968). — ^{2b)} R. West und J. Niu in Nonbenzenoid Aromatics (J. P. Snyder), Bd. 1, Kap. 6, Academic Press, New York 1969; R. West und J. Niu in The Chemistry of the Carbonyl Group (J. Zabicky), Bd. 2, Kap. 4, Interscience, New York 1970.

³⁾ R. West und H. Y. Niu, J. Am. Chem. Soc. 85, 2589 (1963).

⁴⁾ A. Weiß und E. Riegler, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.

⁵⁾ L. M. Schwartz und L. O. Howard, J. Phys. Chem. 75, 1798 (1971).

spaltung eines Triphenylphosphinliganden den kationischen Hydridokomplex **1**, der ein Quadratsäure-Monoanion enthält.



Analoge Hydridokomplexe der Formel $[\text{HPt}(\text{PPh}_3)_3]^+\text{X}^-$ werden bei der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Mineralsäuren mit schwach nucleophilen Anionen erhalten⁶⁾. Die oxidative Addition des zweiten Protons der Quadratsäure an ein weiteres $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ gelingt nicht mehr, hierzu ist möglicherweise die Acidität des gebildeten Quadratsäure-Monoanions zu gering. **1** wird durch die elektrische Leitfähigkeit in Aceton⁷⁾ sowie durch die $\nu(\text{Pt}-\text{H})$ -Absorption im IR bei 2110 cm^{-1} [fest in Nujol; $\nu(\text{Pt}-\text{D}) = 1515\text{ cm}^{-1}$] und durch das NMR-Signal des Hydrid-Wasserstoffs bei hohem Feld (vgl. Tab. 3) als kationischer Hydrid-Komplex ausgewiesen. Das Hochfeld-¹H-NMR-Spektrum zeigt die erwartete Feinstruktur⁶⁾; es besteht aus einem 1:2:1-Triplett, hervorgerufen durch die Kopplung mit den beiden äquivalenten *cis*-ständigen ³¹P-Kernen. Das *trans*-ständige Phosphin führt zu einer weiteren Aufspaltung in ein Dublett. Die beobachteten Satelliten rühren von der Kopplung mit ¹⁹⁵Pt ($I = 1/2$, natürliches Vorkommen 33%) her. Die ¹H-NMR-Daten bestätigen die quadratisch-planare Struktur des Hydrids **1**.

Im protonenentkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum tritt für die drei Phosphorkerne nur ein Signal auf (Tab. 3).

Die tiefe Lage und die geringe Halbwertsbreite des Protonen-Signals des Quadratsäure-Monoanions weisen auf den Säurecharakter des Monoanions und eine im Sinne der NMR-Zeitskala rasche Prototropie zwischen den Sauerstoffatomen hin. Die Prototropie und die daraus folgende D_{4h} -Symmetrie des C_4 -Gerüsts wird durch das ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl_3 bestätigt; für das Monoanion der Quadratsäure wird nur ein ¹³C-Signal bei $\delta = 196.53$ beobachtet ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$: $\delta = 203.05$ ⁸⁾).

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von **1** und den Kaliumsalzen der Quadratsäure (fest in Nujol) im Bereich von $1400 - 1900\text{ cm}^{-1}$ ^{a)}

1	$\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁹⁾	$\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ¹⁰⁾	Zuordnung ^{9, 10)} (D_{4h})
1791 s	1808 m	1794 ^{b)} s	$\nu_1(A_{1g})$, CO-Streckschw.
1673 st	1672 st		
1528 sst, b	1640 st	1530 sst, b	$\nu_{12}(E_u)$, CO-Streckschw.
1476 st	1482 s		

^{a)} s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, b = breit, sh = Schulter.

^{b)} Ramanbande.

⁶⁾ E. L. Muettterties in Transition Metal Hydrides, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

⁷⁾ Vergl. I. V. Gavrilova, M. I. Gelfman, N. V. Ivannikova und V. V. Razumovskii, Russ. J. Inorg. Chem. **16**, 596 (1971).

⁸⁾ G. Fodor, G. Allen, A. K. Bose und P. R. Srinivasan, Abstracts, 168th National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N. Y. 1974.

⁹⁾ D. P. C. Thackeray und R. Shirley, J. Cryst. Mol. Struct. **2**, 159 (1972); D. Semmingsen, Acta Chem. Scand., Ser. A **30**, 808 (1976); NMR-Untersuchungen zum Vorliegen einer Prototropie in $\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ existieren unseres Wissens bisher nicht.

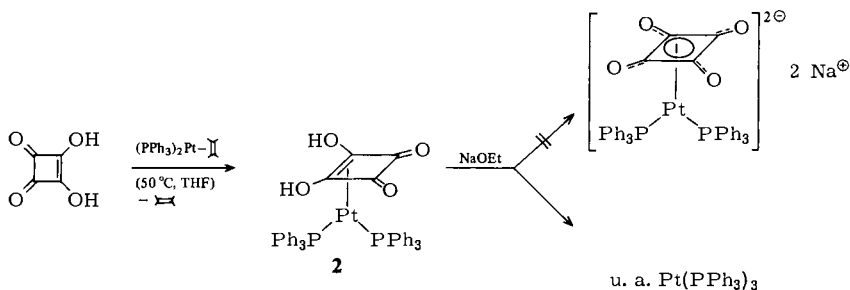
¹⁰⁾ M. Ito und R. West, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2580 (1963).

Im IR-Spektrum von **1** wird entsprechend der Prototropie in CHCl_3 -Lösung keine $\nu(\text{OH})$ -Bande gefunden. Auch im IR-Spektrum von festem **1** (in Nujol bzw. KBr) läßt sich keine OH-Streckschwingung lokalisieren; im bekannten $\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ treten dagegen zwei $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen bei 3384 und 3535 cm^{-1} auf⁹⁾. Im Bereich der CO-Streckschwingungen findet man einige Gemeinsamkeiten mit den Spektren von $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4$ und $\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 1).

„Transmission windows“, die bei $\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden⁹⁾, erscheinen im IR-Spektrum von **1** nicht.

Reaktion als Olefin

Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß das Quadratsäuremolekül unsymmetrisch gebaut ist und eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung enthält^{11,12)}. Die Reaktion mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in THF bei 50°C führt unter Substitution des Ethylens zum Olefinkomplex **2**, dessen IR-Spektrum große Ähnlichkeit mit dem Spektrum der freien Quadratsäure aufweist (Tab. 2).



In **2** scheinen ebenso wie in Quadratsäure selbst starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorzuliegen. Die OH-Protonen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** nicht festzustellen. Die hohe $^1J_{\text{Pt,P}}$ -Kopplungskonstante von 3210 Hz ist vergleichbar mit dem $^1J_{\text{Pt,P}}$ -Wert von 3700 Hz in $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ¹³⁾. Ähnliche (Cyclobutendion)-bis(phosphin)platin-Komplexe wurden von *Kemmitt* et al. beschrieben¹⁴⁾ und von *Russell* und *Tucker*¹⁵⁾ röntgenographisch untersucht. Für das Vorliegen einer Cyclobutendiyliumtetrolat-Struktur^{2a,16)} in **2** gibt es keine Hinweise.

Die Darstellung eines Komplexes mit einem sandwich-gebundenen Quadratsäure-Dianion durch Umsetzung von **2** mit Natriumethylat gelang nicht; aus dem Reaktions-

¹¹⁾ D. Semmingsen, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3961 (1973).

¹²⁾ Y. Wang, G. D. Stucky und J. M. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 35.

¹³⁾ K. Schorpp, Dissertation, Univ. München 1972.

¹⁴⁾ E. R. Hamner, R. D. W. Kemmitt und M. A. R. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 841.

¹⁵⁾ D. R. Russell und P. A. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2181.

¹⁶⁾ G. A. Olah und G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1430 (1970).

¹⁷⁾ F. G. Baglin und C. B. Rose, *Spectrochim. Acta, Sect. A* **26**, 2293 (1970).

¹⁸⁾ D. Eggerding und R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3641 (1976).

¹⁹⁾ R. Ugo, S. Cenini, M. F. Pilbrow, B. Deibl und G. Schneider, *Inorg. Chim. Acta* **18**, 113 (1976).

²⁰⁾ P. Chini und G. Longoni, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1542.

²¹⁾ S. H. Mastin, *Inorg. Chem.* **13**, 1003 (1974).

²²⁾ M. T. Reetz, G. Neumeier und M. Kaschube, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1295.

Tab. 2. $\nu(\text{OH})$ -, $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CC})$ -IR-Banden von Quadratsäure, Quadratsäure-bis(trimethylsilylester) und **2–5** (cm^{-1} ; fest in Nujol)

	Quadratsäure ¹⁷⁾	2	3	4 ¹⁴⁾	Quadratsäure-bis(trimethylsilylester) ¹⁸⁾	5 ²¹⁾
$\nu(\text{OH})$	2000–3000 st, b	2300–3100 m, b	3350 m ^{b, c)} 3270 st			
$\nu(\text{CO})$	1822 m	1804 s	1699 m	1659 st	1820 m	1683 s
bzw.	1643 st	1664 m	1577 sst	1650 (sh)	1745 st	1653 m
$\nu(\text{CC})$	1513 st	1552 st, b	1352 st		1610 st	1600 sst
	1380 st	1450 st, b	1318 st			

^{a)} In THF: 1674 s, 1656 m, 1591 sst.

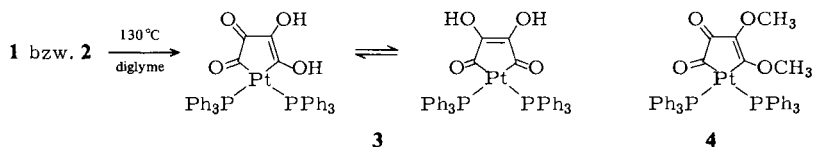
^{b)} $\nu(\text{OD}) = 2482, 2440$.

^{c)} In CHCl_3 : 3380.

gemisch ließ sich lediglich $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ isolieren. Die Umsetzung von Dinatriumquadrat mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ führt zu keiner Koordination des Vierringes; in siedendem THF bildet sich unter Ethylenabspaltung langsam der rote Cluster $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]_3$ ¹⁹⁾.

Reaktion unter Ringöffnung

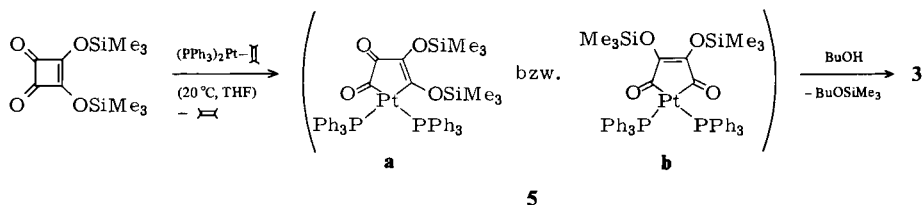
Durch Erhitzen von **1** in Diglyme auf 130°C erhält man Ringerweiterung unter Einschlebung einer $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Einheit zum Dihydroxyplatinacyclopentendion **3**. Die hohe Reaktionstemperatur führt unter Gasentwicklung zu einer partiellen Zersetzung des Vierringes; als Nebenprodukt kann dabei $(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}(\text{CO})$ [$\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ cm}^{-1}$ in Nujol²⁰⁾] isoliert werden. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen ist **3** in besseren Ausbeuten aus **2** zugänglich.



3 kann in tautomeren Formen auftreten; über die Lage des Tautomeriegleichgewichts lassen sich keine Aussagen machen. Die $\nu(\text{OH})$ -Banden von **3** sind sowohl in Lösung wie in festem Zustand relativ scharf. Die vorgeschlagene Struktur mit zwei *cis*-ständigen Phosphinen wird durch das Auftreten einer intensiven Bande bei 541 cm^{-1} gestützt²¹⁾.

Der „Dimethylester“ **4** von **3** wurde bereits früher von Kemmitt¹⁴⁾ durch Umsetzung von 1,2-Dimethoxycyclobutendion mit Pt^0 -Verbindungen erhalten.

Die Struktur von **3** wurde durch oxidative Addition von Quadratsäure-bis(trimethylsilylester)^{18, 22)} an Platin(0) zu **5** und anschließende Alkohololyse des Fünfringes zu **3** bewiesen. Die Insertion von Platin(0) in eine C–C-Einfachbindung des Bis(trimethylsilyloxy)cyclobutendions erfolgt im Gegensatz zur Reaktion mit Quadratsäure selbst unter den gleichen milden Bedingungen wie die Öffnung des 1,2-Dimethoxycyclobutendions mit Pt^0 ¹⁴⁾.



Überraschenderweise erhält man für die beiden Trimethylsilylgruppen in **5** bei 30°C nur ein Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Da Cyclobutendione stets unsymmetrisch geöffnet werden¹⁴), sollten zwei Signale für **5a** auftreten. Bei -65°C erscheinen zusätzliche Methylsignale; dies spricht für ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren **5a** und **5b**. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (bei 30°C) zeigt nur ein Signal und damit die Äquivalenz der beiden Phosphinliganden. Die niedrige Kopplungskonstante ist charakteristisch für Platinacyclopentendion-Verbindungen²³). Im Quadratsäure-bis(trimethylsilylester) findet bei erhöhter Temperatur eine Äquilibration der C-Atome des Vierrings statt²²).

3 ist an der Luft und auch thermisch bis zum Zersetzungspunkt stabil. Die Verbindung besitzt sauren Charakter und reagiert leicht mit Alkoholat zu $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ und mit Na unter Gasentwicklung.

 Tab. 3. NMR-Daten (in CDCl_3 , J in Hz)

	$\delta^1\text{H}^{\text{a)}$	$\delta^{31}\text{P}^{\text{b)}$	$\delta^{13}\text{C}^{\text{a)}$
1	13.57 (OH) 7.38 } 7.25 } (Phenyl) 7.02 } 3.96 } (THF) 1.81 }	-23.2 $^1J_{\text{PtP}} = 2830$	196.53 (C_4) 133.56 } 131.35 } (Phenyl) 128.82 }
	$^1J_{\text{PtH}} = 774$ -5.01 (PtH) $^2J_{\text{PtH}^{\text{cis}}} = 25$ $^2J_{\text{PtH}^{\text{trans}}} = 164$		
2	-	-29.9 $^1J_{\text{PtP}} = 3210$	-
4	0.26 (SiMe_3)	-26.4 $^1J_{\text{PtP}} = 1990$	-

^{a)} Interner Standard TMS.

^{b)} 85 proz. H_3PO_4 als Standard.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten. F. G. ist dem *Verband der Chemischen Industrie* für ein Chemie-fonds-Stipendium zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Dr. D. F. Hillenbrand, Madison, danken wir für wertvolle Diskussionen.

²³⁾ E. R. Hamner, R. D. W. Kemmitt und M. A. R. Smith, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 261.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden gesättigte Lösungen verwendet. ^1H -NMR-Spektren: Varian A-60, Bruker WH-270 (1). — ^{31}P -NMR-Spektren: Varian HA-100, 40.48 MHz. — ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FX-60. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 325. — Leitfähigkeitsmessung: WTW-Leitfähigkeitsmeßgerät LBR.

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

Quadratsäure wurde von der Fa. Merck bezogen. Quadratsäure-bis(trimethylsilylester)¹⁸⁾, Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)²⁴⁾ und (Ethylen)bis(triphenylphosphin)platin(0)²⁵⁾ wurden nach Literaturangaben, $[\text{D}_2]$ Quadratsäure durch Umkristallisieren von Quadratsäure aus D_2O erhalten.

1) *Hydridotris(triphenylphosphin)platin(II)-hydrogenquadrat* · 2 THF (1): 0.11 g (1 mmol) Quadratsäure und 1.24 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 20 ml THF 3 h unter Rückfluß gekocht. Mehrstündiges Stehenlassen bei -15°C liefert farblose Kristalle, die abgesaugt und mit wenig kaltem THF und Diethylether gewaschen werden; Einengen der Mutterlauge führt zu weiterem Produkt. Die Kristalle werden bei 50°C i. Hochvak. getrocknet. Die Verbindung kann aus THF umkristallisiert werden. Aus der Mutterlauge wird nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan Triphenylphosphin isoliert. Ausb. 1.05 g 1 (85%), Zers. ab 125°C . Leitfähigkeit: $99\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}\ \Omega^{-1}$ in Aceton.

$\text{C}_{66}\text{H}_{63}\text{O}_6\text{P}_3\text{Pt}$ (1240.2) Ber. C 63.91 H 5.12 Gef. C 63.71 H 4.83

Die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit $[\text{D}_2]$ Quadratsäure erfolgt in gleicher Weise.

2) (η^2 -Quadratsäure)bis(triphenylphosphin)platin(0) (2): 0.11 g (1 mmol) Quadratsäure und 0.75 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ werden in 10 ml THF bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 1 h) auf 50°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat mit 10 ml Pentan überschichtet. Nach 10 h werden die farblosen Kristalle abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und i. Hochvak. bei 40°C getrocknet. Ausb. 0.62 g (74%), Schmp. 160°C .

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (833.7) Ber. C 57.62 H 3.86 Gef. C 57.14 H 4.10

3) *Reaktion von 2 mit Natriumethylat*: Rühren von 0.83 g (1 mmol) 2 mit 0.14 g (2 mmol) Natriumethylat in 10 ml THF bei Raumtemp. führt zu einer orangeroten Lösung. Nach Filtrieren und Abkühlen lassen sich 0.2 g $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ isolieren und IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifizieren.

4) *Umsetzung von Natriumquadrat mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$* : 5stündiges Rückflußkochen von 0.16 g (1 mmol) Natriumquadrat mit 0.75 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 20 ml THF führt zu einer intensiven Rotfärbung der THF-Lösung. Nach Entfernen des Quadrats durch Filtrieren erhält man aus der THF-Lösung durch Auskristallisieren bei -20°C rote Kristalle von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]_3$.

5) *Dihydroxy-1,1-bis(triphenylphosphin)-1-platinacyclopentendion* · 0.5 CH_2Cl_2 (3)

a) 1.24 g (1 mmol) 1 werden in 5 ml Diglyme 2 h auf 130°C erhitzt; dabei erfolgt allmähliche Lösung und Abspaltung von ca. 20 ml Gas. Beim Abkühlen kristallisiert gelbes $(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}(\text{CO})$ aus (Schmp. $100-120^\circ\text{C}$). Das Diglyme wird i. Hochvak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml THF/Diethylether (1:2) verrührt, das gebildete kristalline Produkt abgesaugt und mit Diethylether mehrmals gewaschen. Lösen in CH_2Cl_2 und Überschichten mit Pentan führt zu zitronengelben Kristallen. Ausb. 0.26 g (30%), Schmp. $190-195^\circ\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (876.2) Ber. C 55.51 H 3.79 O 7.30 P 7.07 Pt 22.26

Gef. C 55.13 H 3.67 O 7.39 P 6.69 Pt 21.48

²⁴⁾ R. Ugo, F. Cariati und G. La Monica, Inorg. Synth. 11, 105 (1968).

²⁵⁾ C. D. Cook und G. S. Jauhal, J. Am. Chem. Soc. 90, 1464 (1968).

b) 0.83 g (1 mmol) **2** werden in 5 ml Diglyme 30 min auf 130°C erhitzt. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen filtriert und, wie unter a) angegeben, aufgearbeitet. Ausb. 0.52 g (59%).

c) *Durch Alkoholyse von 5*: Zur Reaktionslösung von **5** (1 mmol) werden 2 mmol Butanol gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und die Lösung eingeengt. Führt man die Umsetzung zu **5** in Benzol durch, dann kristallisiert **3** ohne Einengen aus. Die Reinigung erfolgt wie bei **5** angegeben. Ausb. 0.78 g (80%).

6) *Reaktion von 3 mit Natriumethylat*: Zur Suspension von 0.87 g (1 mmol) **3** in 5 ml THF wird eine Lösung von 2 mmol NaOEt in 2 ml Ethanol und 10 ml THF getropft. Augenblicklich erfolgt Orangefärbung, und die Ausgangsverbindung geht allmählich in Lösung. Nach beendetem Zutropfen wird die orangefarbene Lösung auf 1/4 des Volumens eingeengt; das dabei ausgefallene $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ wird abgesaugt und mit Diethylether gewaschen, Ausb. 0.22 g.

7) *1,1-Bis(triphenylphosphin)bis(trimethylsiloxy)-1-platinacyclopentendion (5)*: Zur Lösung von 0.75 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 10 ml THF werden 0.25 g (1 mmol) Quadratsäure-bis(trimethylsilylester), gelöst in 10 ml THF, getropft. Man rührt 12 h bei Raumtemp., engt die Lösung auf 1/3 des Volumens ein und überschichtet mit Pentan. Nach 2 d bei -15°C werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Gelbliche Kristalle, Ausb. 0.79 g (81%). Infolge der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurden keine befriedigenden Analysenwerte erhalten.

[56/78]