

Übergangsmetall-Stannyl-Komplexe, 4¹⁾**Palladium- und Platin-Komplexe mit Phosphinoalkylstannyl-Chelatliganden durch oxidative Addition von Sn – C-Bindungen**

Christine Müller und Ulrich Schubert*

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

Eingegangen am 15. März 1991

Key Words: Stannyl complexes / Oxidative addition of Sn – C bonds / Phosphinoalkylstannanes**Transition Metal Stannyl Complexes, 4¹⁾. – Palladium and Platinum Complexes with Chelating Phosphinoalkylstannyl Ligands by Oxidative Addition of Sn – C Bonds**

Reaction of $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ with two equivalents of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SnR}_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) gives the Pd(II) stannyl complexes *trans*- $\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnR}_2)_2$ (**2**) by oxidative addition of two Sn – R groups and elimination of R – R. Products corresponding to earlier steps of the reaction are obtained by the reaction of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ with $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SnR}_3$ ($n = 2, 3$). The phenyl

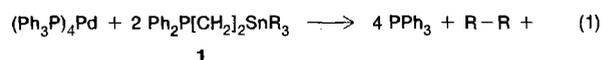
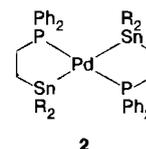
derivatives $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SnPh}_3$ afford the Pt(II) complexes $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph})\text{Pt}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SnPh}_2)$ (**3**), in which the two phosphorus atoms are *cis*-configured, while $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ gives the Pt(IV) complex *cis,cis,cis*- $(\text{Me})_2\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_2)_2$ (**3**) as stable product.

Während eine beträchtliche Anzahl von Stannyl-Komplexen des Platins mit unterschiedlichen Phosphan- und Stannyl-Liganden dargestellt wurde, ist über entsprechende Palladium-Verbindungen vergleichsweise wenig bekannt²⁾, da ihre Stabilität deutlich geringer ist. Wir haben kürzlich an Palladium-Silyl-Komplexen des Typs $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SiR}_3)_2$ gezeigt, daß die im Vergleich mit entsprechenden Platin-Komplexen hohe Labilität derartiger Komplexe auf die wesentlich leichter ablaufende reduktive Eliminierung von Disilanen zurückzuführen ist. Eine Stabilisierungs-Möglichkeit für Palladium-Komplexe besteht in der Verwendung geeigneter Chelat-Liganden³⁾. In dieser Arbeit wird untersucht, ob Stannyl-Komplexe des Palladiums ebenfalls durch Verwendung von Chelat-Liganden des Typs $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SnR}_2$ stabilisiert werden können.

Zur Knüpfung von M – E-Bindungen ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$) ist die Umsetzung von Verbindungen mit E – H-Bindung in vielen Fällen die Methode der Wahl. So konnte auch der Komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2$ ausgehend von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ durch Umsetzung mit $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PdMe}_2$ dargestellt werden³⁾. Da die Verbindungen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SnR}_2\text{H}$ nicht einfach zugänglich sind, wurde versucht, Komplexe des Palladiums, zum Vergleich auch entsprechende Komplexe des Platins, durch oxidative Addition einer Sn – C-Bindung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SnR}_3$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) an geeignete Metallkomplex-Fragmente darzustellen. Oxidative Addition von Sn – C-Bindungen wurde zur Knüpfung von Übergangsmetall-Zinn-Bindungen, besonders auch zur Darstellung von Platin-Stannyl-Komplexen mit nicht-chelatisierenden Stannyl-Liganden, schon mehrfach angewandt⁴⁾.

Bis{[(diphenylphosphino)ethyl]stannyl}-Palladium(II)-Komplexe

Versetzt man eine Suspension von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ in Benzol bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten der (Phosphinoethyl)stannyl-Verbindungen $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SnR}_3$ (**1a**: $\text{R} = \text{Ph}$; **1b**: $\text{R} = \text{Me}$), so lassen sich nach mehrstündiger Reaktion die Komplexe **2** als hellgelbe Pulver analysenrein isolieren (Gl. 1). Bei der Umsetzung von **1a** konnte durch Dünnschicht-Chromatographie Biphenyl im Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen werden; die Umsetzung von **1b** verläuft unter heftiger Gasentwicklung, wobei es sich vermutlich um Ethan handelt. Die neuen Komplexe sind unter Inertgas stabil und zersetzen sich erst bei 100 bzw. 135 °C.

**1, 2a:** $\text{R} = \text{Ph}$ **1, 2b:** $\text{R} = \text{Me}$ 

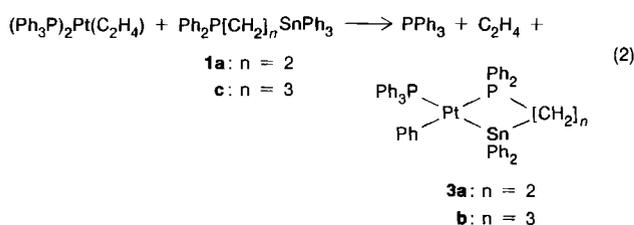
Die NMR-spektroskopischen Daten von **2** beweisen, daß unter Verlust aller vier PPh_3 -Liganden oxidative Addition zweier Phosphinoalkylstannyl-Liganden an das Palladium-Atom eingetreten ist. Die Größe der P – Sn-Kopplungskonstanten erlaubt eine eindeutige Zuordnung der relativen Stellung der Kerne zueinander: Es findet sich nur jeweils eine $^2J_{\text{P-Sn}}$ -Kopplungskonstante (**2a**: 170, **2b**: 133 Hz), die in dem für *cis*-Sn-P-Kopplungen typischen Bereich liegt. Für

trans-Sn-P-Kopplungen wäre ein 10–20fach größerer Wert von ca. 1800–6000 Hz zu erwarten^{4,5}. Demnach müssen die Komplexe **2** die in Gl. (1) wiedergegebene Geometrie mit *trans*-ständigen Phosphor-Atomen haben. Beim analogen Platin-Komplex Pt(PPh₂CH₂CH₂SnMe₂)₂, von dem beide Isomeren bekannt sind, wurde beispielsweise für das **2b** entsprechende *cis*-Isomere eine ²J_{119SnPdP}-Kopplungskonstante von 127.2 Hz gefunden, für das *trans*-Isomere 1388.8 und 132.4 Hz⁶. Auch das Triplett im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **2b** (von **2a** konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung kein Sn-NMR-Spektrum erhalten werden) beweist die ausschließliche Bildung des *trans*-konfigurierten Komplexes.

Interessanterweise entsteht bei dem durch Umsetzung von Ph₂PCH₂CH₂SiMe₂H mit (MePh₂P)₂PdMe₂ gebildeten Komplex $\overline{\text{Pd}}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2$, ebenso beim entsprechenden Pt-Derivat⁷, ausschließlich das Isomere mit zueinander *cis*-ständigen Phosphor-Atomen. Die unterschiedliche Geometrie von **2** und entsprechender Silyl-Komplexe ist im Einklang mit Beobachtungen an Platin-Komplexen des Typs (R₃P)₂Pt(ER'₃)₂ für E = Si oder Ge wurden sowohl *cis*- als auch *trans*-Isomere isoliert, während für E = Sn *trans*-Isomere überwiegen². Möglicherweise spielen aber auch das Zentralmetall und/oder die Darstellungsmethode eine Rolle, da bei der Synthese der Platin-Komplexe $\overline{\text{Pt}}[\text{PPh}_2[\text{CH}_2]_n\text{SnMe}_2]_2$ (*n* = 2, 3) durch oxidative Addition der Sn–Sn-Bindung von (Ph₂P[CH₂]_{*n*}SnMe₂)₂ an (Ph₃P)₄Pt bzw. durch Umsetzung von M(Ph₂P[CH₂]_{*n*}SnMe₂) (M = Li, Na) mit (Ph₃P)₂PtCl₂ ein Gemisch beider Isomere entsteht⁶.

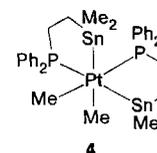
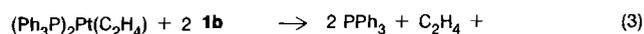
[(Diphenylphosphino)ethyl]stannyl-Platin(II)-Komplexe

Zur Darstellung entsprechender Pt-Komplexe durch oxidative Addition von Sn–C-Bindungen wurde der Ethylen-Komplex (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) als Quelle für (Ph₃P)₂Pt eingesetzt und mit zwei Äquivalenten Ph₂P[CH₂]_{*n*}SnPh₃ (*n* = 2, 3) bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. In mehrstündigen Reaktionen entstehen dabei die Komplexe **3a, b** als farblose Feststoffe. Komplex **3b** ist weniger löslich als **3a**. Aus Elementaranalysen, ¹H-, ³¹P-, ¹¹⁹Sn- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren geht eindeutig hervor, daß es sich dabei nicht um die zu **2a** äquivalenten Komplexe handelt, sondern daß auch mit einem Überschuß von Ph₂P[CH₂]_{*n*}SnPh₃ nur ein Phosphinoalkylstannyl-Ligand unter Freisetzung von einem Triphenylphosphan-Liganden und Ethylen oxidativ addiert wird. Auch bei Zugabe von Ph₂P[CH₂]_{*n*}SnPh₃ zu einer benzolischen Lösung von zuvor isoliertem **3a** und mehrstündigem Erhitzen auf 60 °C erfolgt keine Addition eines zweiten Phosphinoalkylstannyl-Liganden, sondern nur Zersetzung des Komplexes.



Die eindeutige Zuordnung der ³¹P-NMR-Resonanzen (P_A und P_B) zu den beiden Phosphor-Atomen und damit der Geometrie des Komplexes ist sowohl über die ¹J_{PtP}- als auch die ²J_{SnPtP}-Kopplungskonstanten möglich. Da ein kleiner und ein sehr großer ²J_{SnPtP}-Wert beobachtet wird (**3a**: 119 und 1722 Hz), muß ein Phosphoratom *cis* und eines *trans* zum Zinn-Atom angeordnet sein. Da das Phosphor-Atom des Chelat-Liganden immer *cis* zum Sn-Atom sein muß, muß es sich um P_A handeln. Der PPh₃-Ligand (P_B) muß demnach *trans* zum Zinn-Atom stehen. Diese Zuordnung wird durch die Größe von ¹J_{PtP} bestätigt, die gut mit dem zum Phosphor-Atom *trans*-ständigen Liganden korreliert werden kann: Die beobachteten 2000–2300 Hz stimmen sehr gut mit Daten bekannter Komplexe des Typs *cis*-(Ph₃P)₂Pt-(Ph)SnR₃ überein⁴; bei zueinander *trans*-ständigen Liganden wäre ¹J_{PtP} im Bereich von 2700 Hz zu erwarten. Die Größe von ²J_{PtP} (11.7 bzw. 16.4 Hz) ist ebenfalls mit einer *cis*-Anordnung der beiden Phosphor-Liganden in Einklang.

Setzt man (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) mit 2 Äquivalenten des Trimethylzinn-Derivats Ph₂PCH₂CH₂SnMe₃ (**1b**) um, erhält man einen farblosen, in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslichen Feststoff, der elementaranalytisch und ¹H-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch als der Platin(IV)-Komplex **4** identifiziert wurde. Er wird durch oxidative Addition der Zinn-Kohlenstoff-Bindung zweier (Phosphinoethyl)-stannyl-Liganden ohne nachfolgende Eliminierung von Ethan gebildet (Gl. 3).



Die NMR-spektroskopischen Daten belegen eindeutig, daß nur das *cis/cis/cis*-Isomere gebildet wird: Das AB-Aufspaltungsmuster im ³¹P-NMR-Spektrum beweist, daß die beiden Phosphor-Atome unterschiedliche *trans*-Liganden haben. Ausgeschlossen sind somit Platin(IV)-Verbindungen mit *trans*-Anordnung der Phosphor- oder Zinn-Atome. Der ¹J_{PtP}-Wert von 2070 Hz kann einem *trans*-ständigen Methyl-Liganden und die größere Kopplungskonstante von 2157 Hz einem *trans*-ständigen Stannyl-Liganden zugeordnet werden.

Die ²J_{SnPtP}-Werte liegen für beide Phosphorkerne im Größenbereich von *cis*-Kopplungskonstanten (206/227 Hz für P_A [*trans* zu Me] und 103/122 Hz für P_B [*trans* zu Sn]). Die Kopplung von P_B zum *trans*-ständigen Zinn-Atom konnte wegen des zu geringen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht beobachtet werden. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum erhält man in Übereinstimmung mit dem ³¹P-Spektrum für jedes der beiden Zinn-Atome ein Dublett.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** liefert einen weiteren Beweis für die vorgeschlagene Struktur, da das Signal für die am Platin koordinierte Methylgruppe mit *trans*-ständigem Phosphor-Atom in ein Dublett eines Dubletts aufspaltet und auch die Größe von ²J_{PtCH} (59 Hz) für einen *trans*-ständigen

Phosphorkern spricht. Die Resonanz für die zu zwei Phosphorkernen *cis*-ständige Methylgruppe ist nicht genau bestimmbar, da das erwartete (virtuelle) Triplett mit den Resonanzen der am Zinn koordinierten Methylen-Protonen zusammenfällt. Man beobachtet ein Multiplett im Bereich von $\delta = 0.3 - 0.6$.

Um die Frage zu klären, ob die reduktive Eliminierung von Ethan, also die Bildung des zu **2b** analogen Platin(II)-Komplexes erzwungen werden kann, wurde eine Lösung von **4** mehrere Stunden auf 60 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur verändert sich das ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung nur sehr langsam; nach fünf Stunden findet man Signale bei $\delta = 70.8, 68.1, 59.2, 42.1, 41.4, 32.9, 29.1$ und -15.4 ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3$). Im Vergleich mit Literaturwerten⁶ könnte allenfalls das Singulett bei $\delta = 68.1$ auf den gesuchten *trans*-Bis(stannyl)-Komplex des Platins(II) hinweisen. Die Vielzahl der Phosphor-haltigen Verbindungen beweist jedoch, daß die reduktive Eliminierung von Ethan nicht der bevorzugte Prozeß ist.

Da unkoordiniertes PPh_3 bei der reduktiven Eliminierung eine Rolle spielen könnte, wurde in einem weiteren Versuch PPh_3 zur Lösung von **4** gegeben. Der Reaktionsverlauf beim Erhitzen ändert sich dadurch aber nicht.

Diskussion

Die beschriebenen Reaktionen zeigen, daß Palladium- und Platin-Komplexe mit Phosphinoalkylstannyl-Chelatliganden durch oxidative Addition einer Zinn-Phenyl- oder Zinn-Methyl-Bindung von Phosphinoalkylstannanen $\text{R}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{SnR}'_3$ an Palladium(0)- und Platin(0)-Fragmente $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) darstellbar sind, die gegenüber einer Eliminierung von Distannanen stabilisiert sind. Gegenüber der Verwendung der schwierig zugänglichen Verbindungen $\text{R}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{SnHR}'_2$ ist dies ein ganz wesentlicher präparativer Vorteil.

Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit einem Überschuß an $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{SnR}'_3$ werden in Abhängigkeit vom Metall und von den Substituenten am Zinn-Atom Reaktionsprodukte unterschiedlicher Oxidationsstufe und Komplexgeometrie erhalten (Schema 1).

Einleitender Schritt bei allen Reaktionen (Gl. 1 – 3) dürfte nach Phosphan-Austausch zwischen PPh_3 und $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{SnR}'_3$ (**1**) die oxidative Addition der Sn – C-Bindung von $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{SnR}'_3$ sein. Dabei werden Stannyl-Komplexe des Typs **A** gebildet. Bei Verwendung von $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{SnPh}_2$

(**1a, c**) und Platin als Zentralmetall sind diese Komplexe (**3**) die stabilen Endprodukte. Oxidative Addition eines zweiten Phosphinoalkylstannans zu einem Komplex des Typs **B** erfolgt nur mit dem Dimethylstannyl-Derivat **1b**. Der dabei gebildete *cis*-Dimethyl-Pt(IV)-Komplex **4** ist gegenüber reduktiver Eliminierung von Ethan erstaunlich stabil.

Durch Konkurrenz-Experimente konnte gezeigt werden, daß bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit verschiedenen Stannanen Sn – Ph-Bindungen leichter oxidativ zu addieren sind als Sn – Me-Bindungen⁴). Addition eines zweiten Stannans an die Produkte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{R})\text{SnR}_3$ wurde dabei nicht beobachtet. Möglicherweise ist der geringere Platzbedarf des $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{SnMe}_2$ -Liganden, der sowohl kleiner ist als das Diphenylstannyl-Derivat $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{SnPh}_2$ als auch kleiner als die Kombination $\text{SnMe}_3/\text{PPh}_3$, dafür verantwortlich, daß bei der Umsetzung des Dimethylstannyl-Derivats **1b** der Pt(IV)-Komplex **4** gebildet wird. Daß sterische Faktoren für den Ablauf der Reaktionen eine große Bedeutung haben, wird auch durch die Beobachtung bestätigt, daß bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}n\text{Bu}_3$ keine oxidative Addition erfolgt.

Bei den Umsetzungen der Palladium-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit Phosphinoalkylstannanen entstehen unabhängig von den Substituenten am Zinn unter zweimaliger oxidativer Addition der Zinn-Kohlenstoff-Bindung und unter Biphenyl-Abspaltung bzw. Ethan-Freisetzung die stabilen Bis(stannyl)-Pd(II)-Komplexe des Typs **C** (**2**). Die Ergebnisse der Umsetzungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ lassen den Schluß zu, daß die Komplexe **2** über Zwischenverbindungen des Typs **A** und **B** verlaufen. Da bei Pd-Komplexen reduktive Eliminierungen leichter ablaufen als bei entsprechenden Pt-Komplexen, ist die Bildung von **2** aus einer Vorstufe des Typs **B** plausibel. Mit **3**, **4** und **2** sind also Komplexe isolierbar, die – in dieser Reihenfolge – den Verlauf der Addition von Phosphinoalkylstannanen an L_2M -Fragmente wiedergeben.

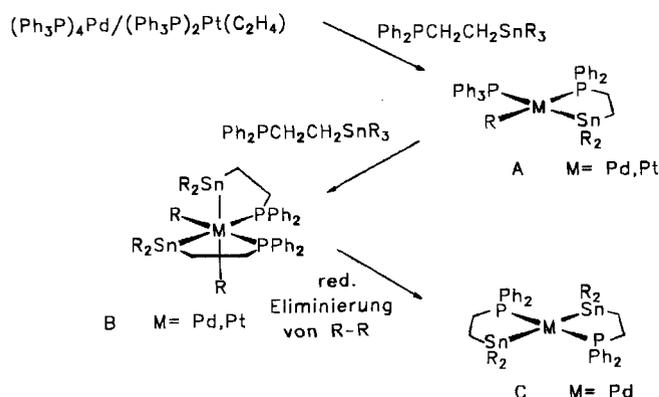
Bemerkenswert ist, daß bei der oxidativen Addition der Sn – Sn-Bindung von $(\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{SnMe}_2)_2$ an $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ die Komplexe $\text{Pt}[\text{PPh}_2[\text{CH}_2]_n\text{SnMe}_2]_2$ ($n = 2, 3$) entstehen, die den Pd-Komplexen **2** entsprechen⁶). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Stabilität von **4** auf eine Hinderung der Ethan-Eliminierung zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. – ¹H-NMR: Bruker AC200 (200 MHz). – ¹⁹⁵Pt-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR: Jeol FX-90Q (19.13, 36.23 bzw. 33.35 MHz). Es sind nur die Kopplungskonstanten des ¹¹⁹Sn-Kerns angegeben, die von ¹¹⁷Sn sind entsprechend kleiner. – MS: Varian MAT-SM-CH7. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Differential-Thermoanalyse, DuPont Thermal Analyzer 990.

trans-Bis{[2-(diphenylphosphino)ethyl]diphenylstannyl}palladium(II) (**2a**): 325 mg (0.28 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ werden in 3.6 ml Benzol suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung aus 332 mg (0.59 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SnPh}_3$ (**1a**) in 10 ml Benzol versetzt. Die klare, orangefarbene Reaktionslösung wird 15 h bei Raumtemp. gerührt, dann auf wenige ml eingengt, mit 50 ml Hexan versetzt und bei

Schema 1



–30°C aufbewahrt. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wird das erhaltene gelbe Pulver zweimal mit je 30 ml Benzol/Diethylether (1:5) und zweimal mit je 25 ml Diethylether gewaschen, um unumgesetztes $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ und Phosphan zu entfernen, und dann im Hochvak. getrocknet. Ausb. 112 mg (37%), hellgelbes Pulver, Schmp. 100°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.6\text{--}1.9$ (m, 4H, SnCH_2), 2.6–2.8 (m, 4H, PCH_2), 7.9–7.3 (m, 40H, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 29.8$ ($^2J_{\text{SnPdP}} = 170$ Hz). – MS (70 eV, 220°C): m/z (%) = 867 (0.02) $[\text{M} - \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2]^+$, 503 (4.9), 461 (1.8), 433 (4.0), 351 (3.4), 309 (7.7), 228 (15.1), 201 (21.4), 183 (52.6), $[\text{Ph}_2\text{P}]^+$, 154 (21.6) $[\text{Ph}_2]^+$, 108 (21.5), 78 (16.6) $[\text{Ph}]^+$, 51 (7.3).

$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{PdSn}_2$ (1078.7) Ber. C 57.90 H 4.49
Gef. C 58.61 H 4.59

Durch Dünnschicht-Chromatographie (Laufmittel Petrolether/Dichlormethan 4:1) kann in der Reaktionslösung Biphenyl nachgewiesen werden. $R_f = 0.20$ ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SnPh}_3$), 0.41 (Ph_3P), 0.61 (Ph–Ph).

trans-Bis{[2-(diphenylphosphino)ethyl]dimethylstannyl}platladium(II) (**2b**): 221 mg (0.19 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ werden in 8 ml Benzol suspendiert und tropfenweise mit 150 mg (0.40 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ (**1b**) versetzt. Nach kurzer Zeit beobachtet man lebhaft Gasentwicklung und erhält eine klare, orangefarbene Lösung. Zur Vervollständigung der Umsetzung läßt man das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluß bei Raumtemp. 20 h rühren. Nach Einengen der Reaktionslösung auf wenige ml und Zugabe von 5 ml Petrolether erhält man einen gelben Niederschlag und eine rote, überstehende Lösung, die im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum nur Signale für $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ und Ph_3P aufweist. Der gelbe Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Diethylether/Benzol (5:1) und einmal mit 5 ml Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Der Komplex wurde nur spektroskopisch identifiziert. Ausb. 106 mg (67%), gelbes Pulver, Schmp. 135°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.14$ (s, 12H, $^2J_{\text{SnCH}} = 53.3$ Hz, Me), 1.1–1.2 (m, 4H, SnCH_2), 2.8–2.9 (m, 4H, PCH_2), 7.12–7.18, 7.94–8.05 (m, 20H, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 21.0$ (s, $^2J_{\text{SnPdP}} = 133$ Hz). – $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 49.7$ (t, $^2J_{\text{SnPdP}} = 127$ Hz).

cis-{[2-(Diphenylphosphino)ethyl]diphenylstannyl}phenyl(triphenylphosphan)platin(II) (**3a**): Zu einer Lösung von 232 mg (0.31 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 10 ml Benzol werden 348 mg (0.65 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SnPh}_3$ (**1a**) gegeben. Es bildet sich unter lebhafter Gasentwicklung sofort eine klare, gelbe Lösung. Es wird 17 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt, dann die Reaktionslösung eingengt. Man erhält ein gelbes Öl, das mit kolloidalem Metall verunreinigt ist. Das Öl wird in 10 ml Toluol aufgenommen und Unlösliches über Filterflocken abgetrennt. Das klare, gelbe Filtrat wird erneut eingengt und mit 30 ml Petrolether versetzt. Das ausgefallene hellgelbe Pulver wird dreimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen und dann getrocknet. Ausb. 132 mg (42%), farbloses Pulver, Schmp. 162°C. – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.0\text{--}1.25$ (m, 2H, SnCH_2), 1.25–1.4 (m, 2H, PCH_2), 6.9–7.0 (m, 5H, PtPh), 7.1–7.7 (m, 25H, SnPh, PPh). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{P}_A) = 50.25$ (d, $^1J_{\text{PtP}} = 2019$, $^2J_{\text{PtPtP}} = 11.7$, $^2J_{\text{SnPtP}} = 119$ Hz), $\delta(\text{P}_B) = 22.6$ (d, $^1J_{\text{PtP}} = 2183$, $^2J_{\text{PtPtP}} = 11.7$, $^2J_{\text{SnPtP}} = 1722$ Hz). – $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 137.0$ (dd, $^2J_{\text{SnPtP}} = 115$, 1711 Hz). – $^{195}\text{Pt-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -3630$ (dd, $^1J_{\text{PtP}} = 2020$, 2185 Hz). – MS (70 eV, 240°C): m/z (%) = 944 (0.02) $[\text{M} - \text{Ph}]^+$, 789 (0.01) $[\text{M} - 2 \text{Ph}]^+$, 761 (0.01), 653 (0.01), 575 (0.01), 497 (0.02),

420 (0.01), 262 (100) $[\text{Ph}_3\text{P}]^+$, 183 (43) $[\text{Ph}_2\text{P}]^+$, 154 (23) $[\text{Ph}_2]^+$, 108 (15) $[\text{PhP}]^+$, 78 (6) $[\text{Ph}]^+$.

$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{PtSn}$ (1020.6) Ber. C 58.84 H 4.35
Gef. C 58.00 H 4.50

cis-{[3-(Diphenylphosphino)propyl]diphenylstannyl}phenyl(triphenylphosphan)platin(II) (**3b**): Zu einer Lösung von 278 mg (0.37 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 12 ml Benzol gibt man 205 mg (0.37 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnPh}_3$ (**1c**) und rührt 17 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß. Die trübe, gelbe Suspension wird eingengt, mit 20 ml Toluol versetzt und über Filterflocken abfiltriert, um kolloidales Metall zu entfernen. Nach erneutem Einengen und Zugabe von 15 ml Petrolether fällt ein farbloses Pulver aus, das abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen wird. Ausb. 119 mg (31%), farbloses Pulver, Schmp. 94°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.7\text{--}0.8$ (m, 2H, SnCH_2), 0.9–1.1 (m, 2H, CH_2CH_2), 1.3–1.5 (m, 2H, PCH_2), 6.6–6.9 (m, 5H, PhPt), 7.1–8.4 (m, 25H, SnPh, PPh). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{P}_A) = 21.6$ (d, $^2J_{\text{PtPtP}} = 16.4$, $^1J_{\text{PtP}} = 2042$ Hz), $\delta(\text{P}_B) = 26.1$ (d, $^2J_{\text{PtPtP}} = 16.4$, $^1J_{\text{PtP}} = 2288$ Hz). $^2J_{\text{SnPtP}}$ konnte wegen der schlechten Löslichkeit von **3b** nicht beobachtet werden.

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{PtSn}$ (1034.7) Ber. C 59.20 H 4.48
Gef. C 59.26 H 4.24

cis/cis/cis-Bis{[2-(diphenylphosphino)ethyl]dimethylstannyl}dimethylplatin(IV) (**4**): Zu einer Lösung von 250 mg (0.33 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 10 ml Benzol gibt man 260 mg (0.69 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ (**1b**). Die klare Lösung färbt sich gelb, und man beobachtet eine heftige Gas-Entwicklung. Nach 16stdg. Rühren unter Lichtausschluß wird die Reaktionslösung eingengt und durch Zugabe von 30 ml Petrolether ein hellgelber Niederschlag ausgefällt, der zur Vervollständigung der Fällung bei –30°C aufbewahrt wird. Nach mehrmaliger Extraktion mit Petrolether zur Entfernung von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ erhält man ein farbloses Pulver, das im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 148 mg (47%), farbloses Pulver, Schmp. 130°C. – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.1$ (s, 6H, $^2J_{\text{SnCH}} = 53$ Hz, SnCH_3), 0.13 (s, 6H, $^2J_{\text{SnCH}} = 52$ Hz, SnCH_3), 0.3–0.6 (m, 7H, SnCH_2 und PtCH_3), 0.78 (dd, 3H, $^2J_{\text{PtCH}} = 59$, $^3J_{\text{PtCH}} = 11.8$ und 6.2 Hz, PtCH_3), 1.85–1.94 (m, 2H, PCH_2), 2.4–2.6 (m, 2H, PCH_2), 7.23–7.50 (m, 20H, PPh). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{P}_A) = 26.5$ (d, $^2J_{\text{PtPtP}} = 10.3$, $^1J_{\text{PtP}} = 2070$, $^2J_{\text{SnPtP}} = 227$ Hz), $\delta(\text{P}_B) = 54.8$ (d, $^2J_{\text{PtPtP}} = 10.3$, $^1J_{\text{PtP}} = 2157$, $^2J_{\text{SnPtP}} = 122$ Hz). – $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{Sn}_A) = 197.0$ (d, $^2J_{\text{SnPtP}} = 118$ Hz), $\delta(\text{Sn}_B) = 47$ (d, $^2J_{\text{SnPtP}} = 227$ Hz).

$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{PtSn}_2$ (949.2) Ber. C 43.02 H 4.89
Gef. C 42.34 H 4.86

CAS-Registry-Nummern

1a: 75271-64-6 / **1b**: 75271-62-4 / **1c**: 57137-66-3 / **2a**: 134110-43-3 / **2b**: 134110-44-4 / **3a**: 134110-45-5 / **3b**: 134110-46-6 / **4**: 134110-47-7 / $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$: 14221-01-3 / $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$: 12120-15-9

3. Mitteilung: H. Piana, U. Kirchgäßner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **124** (1991) 743.
- K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *Comprehensive Organomet. Chem.* **6** (1982) 1043.
- U. Schubert, C. Müller, *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) 165.
- G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **181** (1979) 47.
- J. F. Nixon, A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectrosc.* **2** (1969) 346.
- H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **238** (1982) C49.
- R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, T. S. Cameron, K. Jochem, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 937.

[119/91]