

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen

XXXIV*. Notiz über ¹H-NMR-Untersuchungen an komplex-gebundenen Alkylverbindungen der V. und VI. Hauptgruppe

In jüngster Zeit finden Komplexverbindungen, deren Liganden aus Alkylverbindungen von Elementen der V. und VI. Gruppe des Periodensystems bestehen, z.B. von N, P, As, Sb, und S, steigendes Interesse². Es ergibt sich hierbei verschiedentlich die Möglichkeit, dass sowohl koordinierte als auch nicht komplex-gebundene Ligandenatome in einem Komplexmolekül vorliegen. Es ist dabei wertvoll zu wissen, wie sich die Komplexbildung auf die chemische Verschiebung der Protonen der an diese Heteroatome gebundenen Alkylgruppen im PMR-Spektrum auswirkt. Im folgenden seien daher kurz einige Beispiele aus den im Rahmen unserer Untersuchungen über Pt-H-Kopplungskonstanten vermessenen Verbindungen zusammengestellt. Es sollten sich bei diesen Verbindungen aus den Kopplungskonstanten des Platinisotops 195 mit den Protonen der verschiedenen Liganden Aussagen über die Bindungsstärke der Liganden an das Platin und auch über die Konfiguration der Platinkomplexe gewinnen lassen.

Die Tabelle bringt die Versuchsergebnisse.

Es zeigte sich, dass die Resonanzsignale der Protonen sämtlicher an das Platindihalogenid koordinierter Liganden durch die bei der Koordination eintretende Elektronenverarmung nach tieferen Feldern verschoben werden. Dagegen beobachtet man für π -gebundene Liganden meist eine Signalverschiebung nach höheren Feldern.

In den DPN-Platindihalogenid-Komplexen beträgt die Verschiebung nach tieferen Feldern 73,5 bzw. 75,5 Hz. In den PMR-Spektren der TPN- und QPN-Platindihalogenid-Komplexe erscheinen die Signale der Methylprotonen, die an nicht koordinierte Stickstoffatome gebunden sind, im Verhältnis zum freien Liganden bis zu 20 Hz nach höheren Feldern verschoben, während die der am koordinierten Stickstoff gebundenen Methylgruppen wieder bis zu 75 Hz nach niedrigeren Feldern verschoben sind. Ausserdem ist in den TPN-Platindihalogenid-Komplexen durch die Asymmetrie des Moleküls die Abschirmung der zwei am koordinierten Stickstoff gebundenen Methylgruppen verschieden, was im PMR-Spektrum zu einer unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Protonen dieser Methylgruppen und ebenfalls zu verschiedenen ¹⁹⁵Pt-N-C-H₃-Kopplungskonstanten führt³. Als Ursache dürfte eine Änderung des Ringkohlenstoff-Stickstoff-Methylgruppenkohlenstoff-Winkels der Methylgruppe, die der unkoordinierten Dimethylaminogruppe im TPN benachbart steht, anzunehmen sein. Infolgedessen tritt beim QPN-Platindijodid diese Erscheinung auch nicht mehr auf. In einigen der in der Tabelle angeführten Verbindungen wurde das Chlor durch Methylgruppen ersetzt, dabei tritt teilweise eine Kompensation der Tendenz der Verschiebung nach niedrigerem Feld auf. Weiterhin folgt aus dem Absinken der ¹⁹⁵Pt-H-Kopplungskonstante vom *cis*-Bis(trimethylarsin)dichlorplatin(II) zu *cis*-Bis(trimethylarsin)dimethylplatin(II) eindeutig, dass beim Ersatz von Chlor durch die Methylgruppe eine Schwächung der koordinativen Platin-Arsen-Bindung eintritt. Über das Antimon hinweg wurde keine ¹⁹⁵Pt-H-Kopplung beobachtet, was sicherlich auf das sehr hohe Quadrupolmoment des Antimons zurückgeführt werden

* Für XXXIII. Mitteilung, vergl. Ref. 1.

TABELLE I

Verbindung ^a	Chem. Verschiebung (Hz)		Kopplungskonstanten (Hz)		Lösungs- mittel	Konzen- tration	Ref.
	Gebunden an X		Gebunden an 100 Pt-N-C-H ₃ -I ₃				
	Frei	Komplex	Pt	CH ₃			
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃				
DPN	154				CH ₂ Cl ₂	5%	3
TIN	159				CH ₂ Cl ₂	15%	3
QPN	160,5				CH ₂ Cl ₂	gesättigt	3
DPN-PtBr ₂		227,5			CH ₂ Cl ₂	gesättigt	3
DPN-PtI ₂		229,5			CH ₂ Cl ₂	gesättigt	3
TIN-PtBr ₂	145,5	230/114,5			CH ₂ Cl ₂	gesättigt	3
TIN-PtI ₂	143	234,5/219			CH ₂ Cl ₂	gesättigt	3
QPN-PtI ₂	141	226			CH ₂ Cl ₂	gesättigt	3
As(CH ₃) ₃	54				(C ₂ H ₅) ₂ O	6%	4
trans-Cl ₂ Pt[As(CH ₃) ₃] ₂		103			DCCl ₃	gesättigt	4
cis-(CH ₃) ₂ Pt[As(CH ₃) ₃] ₂		84	72		DCCl ₃	gesättigt	4
Sb(CH ₃) ₃	44				(C ₂ H ₅) ₂ O	6%	4
cis-Cl ₂ Pt[Sb(CH ₃) ₃] ₂		85			DCCl ₃	gesättigt	4
trans-(CH ₃) ₂ Pt[Sb(CH ₃) ₃] ₂		78	72		DCCl ₃	gesättigt	4
S(CH ₃) ₂	122				(C ₂ H ₅) ₂ O	6%	4
S(C ₂ H ₅) ₂	67	149			(C ₂ H ₅) ₂ O	6%	4
trans-Cl ₂ Pt[S(CH ₃) ₂] ₂		152			DCCl ₃	gesättigt	4
cis-(C ₂ H ₅) ₂ Pt[S(CH ₃) ₂] ₂		159			DCCl ₃	gesättigt	4
trans-(C ₂ H ₅) ₂ Pt[S(CH ₃) ₂] ₂		144			DCCl ₃	gesättigt	4
trans-(C ₂ H ₅) ₂ Pt[S(CH ₃) ₂] ₂		147			DCCl ₃	gesättigt	4
(C ₂ H ₅ N) ₂ Cl ₂ Pt[S(CH ₃) ₂] ₂ ^b		146			DCCl ₃	gesättigt	4
Cl ₂ Pt[S(C ₂ H ₅) ₂] ₂		82	170		DCCl ₃	gesättigt	4

^a QPN = Tris[*o*-(dimethylamino)phenyl]phosphin, TIN = Bis[*o*-(dimethylamino)phenyl]phosphin, DPN = [*o*-(dimethylamino)phenyl]-diphenylphosphin. ^b / (100 Pt-N-C-I) = 35 Hz.

kann. Sehr schön wird am Beispiel des *cis*- und *trans*-Bis(dimethylsulfid)dichlorplatin(II) ein sterischer Einfluss auf die $^{195}\text{Pt}-\text{H}$ -Kopplung erkennbar. So wie im "trans-Effekt" wird aus der grösseren $^{195}\text{Pt}-\text{S}-\text{C}-\text{H}_3$ -Kopplungskonstante in der *trans*-Verbindung eine etwas stabilere Pt-S-Bindung deutlich.

Anorg.-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München (Deutschland)

H. P. FRITZ
K. E. SCHWARZHANS

- 1 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 313.
- 2 L. M. VENANZI, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 621, und dort zitierte Literatur.
- 3 L. M. VENANZI, I. R. GORDON, H. P. FRITZ UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Chem. Soc.*, im Erscheinen.
- 4 K. E. SCHWARZHANS, Dissertation, Universität München, 1965.

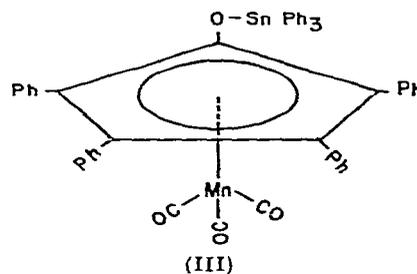
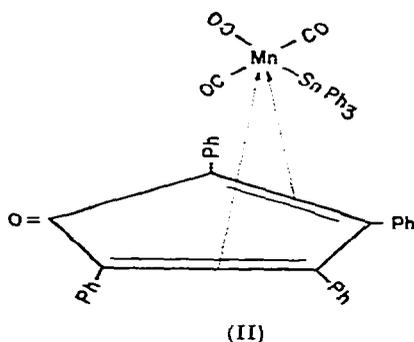
Eingegangen den 1. Juli 1965

J. Organometal. Chem., 5 (1966) 103-105

PRELIMINARY NOTES

Reaction of pentacarbonyl(triphenylstannyl)manganese with tetraphenylcyclopentadienone

Additional work has been done to elucidate the structure of the product¹ obtained by heating pentacarbonyl(triphenylstannyl)manganese, (I), and tetraphenylcyclopentadienone at 196°. Previously² the product was suggested to be dienone complex (II) with a Sn-Mn bond.



Re-interpretation of the infrared spectrum of the complex disclosed no keto carbonyl, and indicated the reaction involved more than simple displacement of carbon monoxide from manganese. Now, by a chemical method, we have shown the compound formed in the thermal reaction actually is tricarbonyl[(triphenylstannoxy)-tetraphenylcyclopentadienyl] manganese, (III), an isomer of the previously reported compound(II). Moreover, structure (III) has been substantiated by an X-ray diffraction study³.

J. Organometal. Chem., 5 (1966) 105-106