

Journal of Organometallic Chemistry, 112 (1976) 361–368
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CARBONYLIERUNG VON BIS(TRIPHENYLPHOSPHIN)-PLATIN(II)- UND -PALLADIUM(II)-KOMPLEXEN IN GEGENWART VON AMINEN UND α -AMINOSÄUREESTERN

WOLFGANG BECK und BERNHARD PURUCKER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D 8000 München 2, Meiserstr. 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Januar 1976)

Summary

Carbamoyl complexes of the type $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{MCONHCHR}'\text{CO}_2\text{R}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) result from the reaction of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ with CO and α -amino acid esters. The reaction of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ with various amines under low CO-pressure gives $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2$ in good yields. Secondary amines with $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ and CO yield the dicarbamoyl complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CONR}_2)_2$.

Zusammenfassung

Carbamoyl-Komplexe des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{MCONHCHR}'\text{CO}_2\text{R}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ät}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) entstehen durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ mit CO und α -Aminosäureestern. Die Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ mit verschiedenen Aminen unter geringem CO-Druck liefert in guter Ausbeute $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2$. Sekundäre Amine bilden mit CO und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ die Dicarbamoyl-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CONR}_2)_2$.

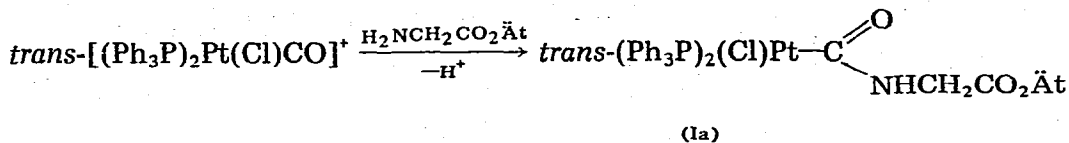
Metallcarbonyle, insbesondere kationische CO-Komplexe, setzen sich mit primären und sekundären Aminen zu Carbamoylverbindungen $\text{L}_n\text{M}-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ um [1,2].

Im Rahmen unserer Arbeiten über Reaktionen an koordinierten α -Aminosäuren und die Verwendung von Metallkomplexen als Aminoschutzgruppe [3] untersuchten wir die Carbonylierung der Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) in Gegenwart von α -Aminosäureestern.

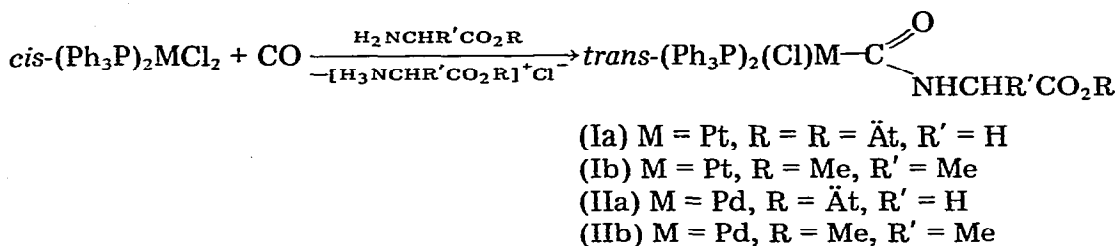
Weiss und Fischer [4] konnten zeigen, dass Übergangsmetall-Carben-Komplexe als Amino-Schutzgruppen für Aminosäuren und Peptide geeignet sind und eine Reihe von Vorteilen bieten.

1. Carbamoyl-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) mit α -Aminosäureestern als Amin-Komponente

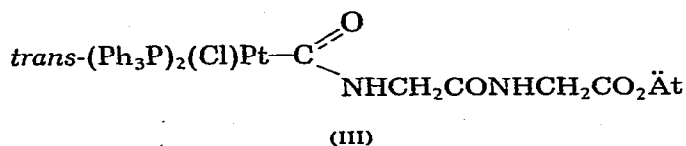
Carbamoyl-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) können wie mit Aminen [2] auch mit α -Aminosäureestern nach verschiedenen Methoden erhalten werden. So bildet sich die Verbindung Ia durch Umsetzung des kationischen Carbonylplatin-Komplexes [5] mit Glycinäthylester, wobei die Aminogruppe nucleophil am C-Atom der CO-Gruppe angreift:



Die nach Untersuchungen von Angelici et al. [2] besonders geeignete Methode zur Darstellung von Carboxamido-Komplexen durch Reaktion von CO mit Amin und den Dichloro-Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ liefert auch mit α -Aminosäureestern die besten Ausbeuten:



Entsprechend ist mit Glycylglycinäthylester auch die Verbindung III zugänglich:



Bei der Reaktion des Dichloroplatin-Komplexes ist geringer CO-Druck erforderlich, da durch kürzere Reaktionszeiten die Bildung von Aminosäureester-Kondensationsprodukten vermieden wird. Die Palladium-Verbindung reagiert schon bei CO-Normaldruck genügend rasch.

Die Umsetzung der Bis(aminosäureester)dichloro-Komplexe $\text{Cl}_2\text{M}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_2$ [3,6] (M = Pt, R = *p*-C₆H₄NO₂; M = Pd, R = Ät) mit CO in Gegenwart von Triphenylphosphin führt nicht zu Carbamoyl-Verbindungen; unter Substitution der α -Aminosäureester durch PPh₃ entstehen die Bis(phosphin)-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$.

Die Verbindungen I–III sind luftstabil; in CH₂Cl₂-Lösung zersetzen sie sich nach längerem Stehen. Die charakteristischen IR-Absorptionen sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Bei Versuchen, die Esterfunktion basenkatalysiert zu verseifen, wird Zersetzung der Verbindungen beobachtet.

TABELLE 1

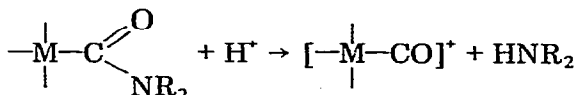
CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN DER AMINOSÄURE-CARBAMOYL-KOMPLEXE (FEST IN KBr)

Verbindung	$\nu(\text{NH})^a$	Ester $\nu(\text{C}=\text{O})$	Amid $\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$ (?)
Ia	3437w 3391m	1735(sh) 1725s	1594s	346w
IIa	3434w 3384m	1736(sh) 1723s	1614s	328w
Ib	3434w	1734(sh) 1730s	1600s	343w
IIb	3436w 3413w	1736(sh) 1730s	1616s	320w
III	3421m 3272w	1750s	1684(—CONH—) 1584(sh) 1569sb	337wb

^a Das Auftreten von zwei $\nu(\text{NH})$ -Banden ist möglicherweise zurückzuführen auf eine *cis-trans*-Isomerie [7] entsprechend:



Mit Säuren erfolgt Spaltung der Carbamoyl-C—N-Bindung [2]:

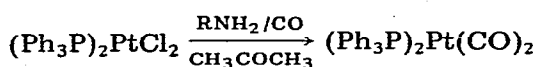


Im Gegensatz zu den Metall-carben- α -aminosäure-Derivaten [4] erscheinen somit die Carbamoyl-Komplexe I—III als N-terminale Schutzgruppe nicht geeignet.

2. Die reduzierende Wirkung des Systems Amin/CO auf Chloro-Komplexe von d^8 -Metallen

Bei Anwendung höheren CO-Drucks (3—7 atm) und längeren Reaktionszeiten entsteht aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ und Glycinäthylester in Aceton nicht Ia sondern die Platin(0)-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2$ [8]. Diese Reduktion ist jedoch nicht auf Platin(II) und Aminosäureester beschränkt, sondern tritt auch mit Palladium(II) und Iridium(I) in Gegenwart eines primären oder sekundärenamins ein. Die Reduktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ im System Amin/CO/Alkohol zu verschiedenen Carbonylpalladium(0)-Verbindungen wurde von Hidai und Uchida [9] beschrieben.

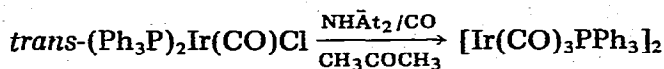
Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ mit primären Aminen und CO (7 atm) in Aceton fanden wir eine einfache Methode zur Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2$ ($\nu(\text{CO})$ 1983s, 1948s, 1912w; fest in KBr). Es fällt bei der Aufarbeitung in CO-Atmosphäre analysenrein und in guter Ausbeute an.



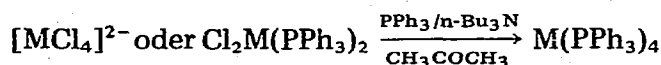
(R = Me, n-Bu, t-Bu, C_6H_{11} , n- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ät}$)

Von den eingesetzten Aminen ist n-Butylamin wegen der Löslichkeit des Hydrochlorids in Aceton besonders geeignet. Bei der Reaktion in Benzol wird $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ [8] als Folgeprodukt von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2$ isoliert.

Analog wird die Vaska-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ im System Diäthylamin/CO zur Iridium(0)-Verbindung $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ [10] reduziert:



Auch die Tetrakis(triphenylphosphin)metall(0)-Komplexe $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ [11,12] ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) entstehen in guten Ausbeuten durch Umsetzung von $[\text{MCl}_4]^{2-}$ oder $\text{Cl}_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2$ mit überschüssigem PPh_3 in Gegenwart von n-Butylamin:

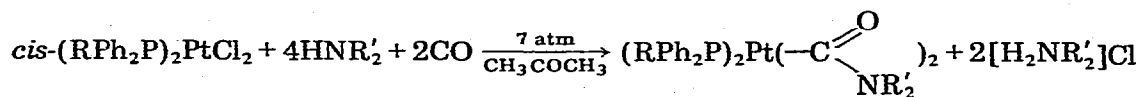


($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)

Offen bleibt der genaue Mechanismus der Bildung der Metall(0)-Verbindungen. Es liegt nahe, dass CO bzw. PPh_3 als Reduktionsmittel auftritt. Mögliche Oxidationsprodukte von CO in Gegenwart von Amin wie Carbonat, Isocyanate, Harnstoffe, Carbodiimide konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Bei der Reduktion von $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ im System Amin/CO/Methanol wurde der Alkoxy-carbonyl-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{Me}$ isoliert und als Zwischenstufe angenommen [9]. Die Bildung der Carbonylpalladium(0)-Verbindungen erfolgt jedoch auch in alkoholfreiem Medium. Mögliche Zwischenstufen der Reduktion sind Carbamoyl-Komplexe, die vermutlich auch bei der metallkatalysierten Carbonylierung von Aminen eine Rolle spielen [13,14].

3. Dicarbamoylkomplexe von Platin(II)

Die bisher unbekanntenen Dicarbamoyl-Komplexe IV konnten wir durch Umsetzung von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ mit sekundären Aminen unter CO-Druck erhalten:



(IVa–IVe)

IVa: $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Me}$

IVb: $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \ddot{\text{A}}\text{t}$

IVc: $\text{R} = \text{Ph}, 2\text{R}' = (\text{CH}_2)_5$

IVd: $\text{R} = \text{Ph}, 2\text{R}' = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$

IVe: $\text{R} = \text{Me}, 2\text{R}' = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$

Bei längeren Reaktionszeiten und höherem CO-Druck bildet sich auch hier $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2$. Reines $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CON}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ liefert ohne Aminzusatz mit CO (mehrere Tage, 50°C , CO atm) ebenfalls den Platin(0)-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2$. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden der Dicarbamoyl-Komplexe liegen bei 1540 cm^{-1} und sind gegenüber entsprechenden Monocarbamoyl-Verbindungen [2] um etwa 35 cm^{-1}

TABELLE 2

 $\nu(\text{C}=\text{O})$ -BANDEN (cm^{-1}) DER DICARBAMOYLKOMPLEXE $\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{R})_2(\text{CONR}'_2)_2$ (FEST IN KBr)

IVa	IVb	IVc	IVd	IVe
1534s 1525(sh)	1542s	1547(sh) 1536s	1530s	1533s

nach kleineren Wellenzahlen verschoben (Tab. 2). Vermutlich sind die Verbindungen wie die Bis(methoxycarbonyl)-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ [15] *trans*-konfiguriert.

Experimenteller Teil

(1) (Carbonyl-GlyOÄt)chlorobis(triphenylphosphin)platin(II) (Ia) aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]\text{BF}_4$

870 mg (1.0 mmol) $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]\text{BF}_4$ werden in 45 ml trockenem Benzol suspendiert und mit 1 ml GlyOÄt versetzt. Nach 1 h Rühren unter Stickstoff ist eine gelbliche Lösung entstanden, die nach Filtrieren zur Trockne eingeeengt wird. Nach Zusatz von Äther bildet sich ein farbloser Feststoff, der aus Benzol/Ligroin umkristallisiert wird. Beim Lösen in CH_2Cl_2 tritt sofort Zersetzung unter Rotfärbung ein. Ausbeute 20%.

TABELLE 3

ANALYTISCHE DATEN

	Verbindung	Analysen gef. (ber.) (%)			Molmasse gef. (ber.)	Zers. P. (°C)
		C	H	N		
Ia	$\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{ClNO}_3\text{P}_2\text{Pt}$	55.02 (55.60)	4.47 (4.34)	1.64 (1.59)	916 ^a (885.3)	185–186
Ib	$\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{ClNO}_3\text{P}_2\text{Pt}$	56.51 (55.60)	4.26 (4.34)	1.35 (1.59)	830 ^a (885.3)	
IIa	$\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{ClNO}_3\text{P}_2\text{Pd}$	60.72 (61.82)	4.58 (4.81)	1.81 (1.76)	832 ^b (796.6)	—
IIb	$\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{ClNO}_3\text{P}_2\text{Pd}$	61.91 (61.82)	4.95 (4.81)	1.71 (1.76)	— (796.6)	
III	$\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$	53.64 (54.81)	4.50 (4.39)	3.51 (2.97)	— (942.3)	210–212
IVa	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$	57.54 (58.40)	5.02 (4.90)	3.44 (3.24)	866 ^c (863.9)	
IVb	$\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$	59.39 (60.01)	5.21 (5.48)	3.02 (3.05)	920 ^c (919.9)	185–186
IVc	$\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$	59.51 (61.08)	5.57 (5.34)	2.77 (2.97)	— (944.0)	
IVd	$\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$	58.17 (58.29)	4.48 (4.89)	2.43 (2.96)	962 ^c (947.9)	217–220
IVe	$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$	53.90 (52.49)	5.52 (5.14)	3.52 (3.40)	— (823.8)	

^a Osmometr. in Benzol. ^b Osmometr. in Aceton. ^c Osmometr. in CHCl_3 .

(2) (Carbonyl-GlyOÄt)- und (Carbonyl-L-AlaOMe)chlorobis(triphenylphosphin)platin(II) (Ia und Ib) aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ und CO

790 mg (1.0 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ werden in 10 ml trockenem Aceton suspendiert und mit 2 ml frisch destilliertem GlyOÄt (bzw. mit 20 mmol in situ aus AlaOMe · HCl und NÄt_3 in Aceton hergestelltem L-AlaOMe) versetzt. Im Autoklaven wird unter einem CO-Druck von 3 atm bei 25°C 3 h gerührt. Die entstandene gelbliche Lösung wird mit viel absol. Pentan versetzt. Der zunächst ölige, dann aber fest werdende, farblose Niederschlag wird abgefrittet und 3 mal mit 5 ml Wasser ausgewaschen (Aminosäureester/Hydrochlorid). Der farblose Rückstand wird mit viel Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute 96% (Ia) bzw. 80% (Ib).

(3) (Carbonyl-GlyOÄt)- und (Carbonyl-L-AlaOMe)chlorobis(triphenylphosphin)palladium(II) (IIa und IIb)

702 mg (1.0 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ werden in 25 ml Aceton suspendiert und mit 2 ml GlyOÄt versetzt (bzw. mit der Lösung von L-AlaOMe in Aceton). Bei 25°C wird ein schwacher CO-Strom durch die Suspension geleitet, bis der Bodenkörper fast farblos geworden ist (ca. 3 h). Absaugen und Waschen mit Aceton führt zu hellgelben, feinkristallinen Pulvern. Die Verbindungen sind etwas in Aceton löslich. Ausbeute 50%.

(Carbonyl-Gly-GlyOÄt)chlorobis(triphenylphosphin)platin(II) (IV)

Darstellung wie unter 2 beschrieben aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, CO und Gly-GlyOÄt.

(4) Reduktionswirkung des Systems Amin/CO auf Chlorokomplexe von d^8 -Metallen

(a) Eine einfache Synthese von Dicarboxylbis(triphenylphosphin)platin(0):

Man suspendiert 790 mg (1.0 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in 15 ml trockenem Aceton, versetzt mit 3–5 ml eines primärenamins (Glycinäthylester, n-Butylamin, Dodecylamin; bzw. mit Aceton-Lösungen von Methylamin, Äthylamin etc.) und presst im Autoklaven 7 atm CO auf. Nach 15 h bei 25°C erhält man eine gelbe bis rot-braune Suspension, die das farblose Dicarboxyl enthält. Absaugen in CO-Atmosphäre und Waschen mit Wasser, Aceton und Äther liefert reines Produkt in ca. 90% Ausbeute. Bei Verwendung von n-Butylamin wird nur mit Aceton gewaschen.

Durch Einengen der Mutterlauge wird rot gefärbtes $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ erhalten, das beim Arbeiten in Benzol als alleiniges Reduktionsprodukt isoliert wird.

Bei Verwendung von NH_3 -Lösungen in Aceton anstelle des primärenamins

TABELLE 4

¹H-NMR-DATEN (τ IN PPM) VON $(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})\text{MCONH}_2\text{CH}_2\text{cCO}_2\text{CH}_2\text{bCH}_3\text{d}$ ^a (Ia UND IIa) IN CDCl_3

M	H _a	H _b	H _c	H _d
Pt	4.73b	6.00 Q	7.32 D	8.86 T
Pd	4.57b	5.97 Q	7.32 D	8.83 T

^a $J(\text{HCCH})$ 7 Hz $J(\text{HNCH})$ 4 Hz.

wird neben $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ aus der Mutterlauge gelbes $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})$ ($\nu(\text{CO})$: 1905 cm^{-1}) isoliert.

$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ (Gef.: C, 57.34; H, 3.59. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ber.: C, 58.84; H, 3.90%).

$\text{Pt}_3(\text{PPh}_3)_4(\text{CO})_3$ (Gef.: C, 51.90; H, 3.45. $\text{C}_{75}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{P}_4\text{Pt}_3$ ber.: C, 52.42; H, 3.52%).

(b) *Umsetzung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ mit CO und NH_4t_2* : 1 mmol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 1 ml NH_4t_2 in 4 ml Aceton werden 90 min mit CO (2 atm) im Autoklaven umgesetzt. Die erhaltene orangefarbene Lösung wird zur Abtrennung vom Amin-Hydrochlorid filtriert. Beim Einengen des Filtrats entsteht ein gelber Niederschlag von $\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, der beim Abfritten unter N_2 dunkelbraun wird (CO-Verlust).

Bei längerer Reaktionszeit (22 h) und unter höherem CO-Druck (5 atm) entsteht bei der Reaktion von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ mit NH_4t_2 eine rote Lösung, die einen beigefarbenen Niederschlag enthält. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich rote Kristalle von $[\text{PdPPh}_3(\text{CO})]_3$ ab.

(c) *Hexacarbonylbis(triphenylphosphin)diiridium*: 390 mg (0.5 mmol) $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ werden in 15 ml Aceton mit 5 ml NH_4t_2 versetzt. Unter Rühren werden 20 atm CO aufgepresst. Nach 20 h wird die hellgelbe Suspension unter N_2 abgefrittet. Der gelbe Niederschlag wird mit 30 ml Aceton gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 200 mg (76%) $[\text{IrPPh}_3(\text{CO})_3]_2$. ($\nu(\text{CO})$: 2030w, 1977(sh), 1945s, 1904(sh) cm^{-1}) (Gef.: C, 45.98; H, 3.00. $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ir}_2$ ber.: C, 46.84; H, 2.81%).

(5) *Darstellung von Dicarbamoyl-Komplexen $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CONR}_2)_2$ (IVa–IVe)*

395 mg (0.5 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ werden in 7 ml Aceton suspendiert und mit 1 ml eines sekundärenamins versetzt (Diäthylamin, Piperidin, Morpholin bzw. der Lösung von ca. 1 g Dimethylamin in Aceton). Nach Aufpressen von 7 atm CO im Autoklaven wird bei 25°C 20 h gerührt. Beim Absaugen der Reaktionsgemische färben sich die Mutterlaugen orange. Der jeweilige farblose Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen (Entfernung von Amin-Hydrochlorid). Nachwaschen mit viel Äther und Trocknen im Wasserstrahlvakuum. Die farblosen Rohprodukte werden aus Benzol/Äther oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ umkristallisiert. Ausb. 50–60%.

Bei Verwendung von Me_2NH entsteht unter diesen Bedingungen auch $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$. In diesem Fall wird der erhaltene Niederschlag nicht mit Wasser ausgewaschen, sondern mit Benzol. Dabei lösen sich der Dicarbamoylkomplex und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$. Dimethylamin-Hydrochlorid bleibt ungelöst. Nach Einengen der orangefarbenen Lösung wird mit Äther der farblose Dicarboxamidokomplex gefällt.

(6) *Umsetzung von Di(carbonyl-diäthylamino)bis(triphenylphosphin) (IVb) mit CO*

230 mg (0.25 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CON}_2\text{t}_2)_2$ werden in 3 ml Aceton suspendiert. Unter 7 atm CO-Druck wird 15 h bei 25°C gerührt. Der in der farblosen Suspension erhaltene Feststoff erweist sich als reines $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$. Die Mutterlauge färbt sich beim Abfritten orangefarben.

(7) *Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)*

(a) 415 mg (1.0 mmol) $K_2[PtCl_4]$ und 1.57 g (6.0 mmol) PPh_3 werden in 10 ml Aceton und 10 ml n-Butylamin heterogen gerührt. Nach wenigen min färbt sich die Suspension unter Erwärmung gelb. Nach 40 min wird abgefrittet, 3 mal mit 5 ml Wasser, dann 2 mal mit 5 ml Aceton gewaschen. Hellgelbes Kristallpulver nach Trocknen i. Hochvak. Ausbeute 630 mg (50%). Zers. P. 132–134°C (sintert ab 125°C).

(b) 790 mg (1.0 mmol) $(Ph_3P)_2PtCl_2$ werden in 10 ml n-Butylamin 15 min gerührt, wobei eine kräftig gelbe Lösung entsteht, die eine geringe Menge eines orangegelben Niederschlages enthält. Nach Zusatz von 1 g PPh_3 (4 mmol) in 10 ml Aceton erwärmt sich die Lösung und die Kristallisation des hellgelben Produktes setzt ein. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung wird abgesaugt und 3 × mit 3 ml Aceton gewaschen. Blättchenförmige Kristalle nach Trocknung i. Hochvak. Ausbeute 0.9 g (72%). Zers. P. 136–138°C. (Gef.: C, 68,29; H, 4.76. $C_{75}H_{60}P_4Pt$ ber.: C, 69.50; H, 4.86%.)

Analog ist auch Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugänglich.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **365** (1969) 137.
- 2 R.J. Angelici, *Accounts Chem. Res.*, **5** (1972) 335; Ch. Green und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 2095.
- 3 W. Beck und B. Purucker, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1781; **107** (1974) 3476; *Z. Naturforsch. B*, **27** (1973) 1140.
- 4 K. Weiss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1277; E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 651.
- 5 H.C. Clark, K.R. Dixon und W.J. Jacobs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 2259.
- 6 G. Wallin, *Öfvers. Akad. Stockholm*, **49** (1892) 21.
- 7 Vgl. R.L. Jones, *Spectrochim. Acta A23* (1967) 1745.
- 8 P. Chini und G. Longoni; *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1542; J. Chatt und P. Chini, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1538.
- 9 K. Kudo, M. Hidai und Y. Uchida, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) 393; M. Hidai, M. Kokura und Y. Uchida, *J. Organometal. Chem.*, **52** (1973) 431.
- 10 R. Wyman, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) C35.
- 11 F.A. Cotton, *Inorg. Synthesis*, **XIII** (1972) 121.
- 12 P.W. Jolly, *Inorg. Synthesis*, **XI** (1968) 105.
- 13 J. Tsuji und N. Iwamoto, *Chem. Commun.*, (1960) 380; E.W. Stern und M.L. Spector, *J. Organometal. Chem.*, **31** (1966) 596.
- 14 U. Schöllkopf und F. Gerhart, *Angew. Chem.*, **78** (1966) 675.
- 15 K. v. Werner und W. Beck, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3947; P.L. Bellon, M. Manassero, F. Porta und M. Sansoni, *J. Organometal. Chem.*, **80** (1974) 139.