

Preliminary communication

OXIDATION VON DICHLORMETHAN ZU EINEM CARBONAT-LIGANDEN

O.J. SCHERER*, H. JUNGSMANN und K. HUSSONG

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Februar 1983)

Summary

The reaction of CH_2Cl_2 with $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ affords *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_3)$, Ph_3PO and H_2O . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR studies of this oxidation of CH_2Cl_2 to a carbonato ligand give evidence for the intermediates $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OOCH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ and $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtOOCH}_2\text{OO}$. With formic acid $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ yields the formate complex *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OOCH})_2]$.

Kürzlich konnten wir zeigen, dass die lichtinduzierte oxidative Addition von Dichlormethan an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ die Chlormethyl-Komplexe *cis/trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ ergibt [1], die ihrerseits zu vielseitigen Reaktionen [2,3] herangezogen werden können. Lässt man $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ (I) und Dichlormethan verschlossen mehrere Tage bei Raumtemperatur am Tageslicht oder im Dunkeln stehen, dann kann man $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch (Tab.1) in Abhängigkeit von der Zeit folgendes beobachten: Nach einigen Tagen treten neben dem Signal des Ausgangsmaterials $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ (I) noch die Signale der Zwischenstufen II und III sowie die von *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ (IV), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_3)$ (V) und Ph_3PO auf (prozentualer Anteil in Abhängigkeit von der Zeit: siehe Tab. 1). Als Reaktionsendprodukte erhält man ca. 20% IV, 40% V und 40% Ph_3PO .


Diskussion der Ergebnisse

Komplexe mit O_2 -Liganden beanspruchen sowohl in präparativer als auch theoretischer Hinsicht fortwährendes Interesse [4]. Die Stereochemie und der Reaktionsmechanismus der Umsetzung von L_2PtO_2 (L = z.B. Ph_3P) mit Triphenylmethylbromid oder Benzoylbromid wurde soeben eingehend von Tatsuno und Otsuka untersucht [5]. Dabei konnten die Peroxo-Verbindungen $\text{L}_2\text{Pt}(\text{OOR})\text{Br}$ (R = CPh_3 , COPh) isoliert werden. Kochi et al. [6] charakterisierten das aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ und Benzoylchlorid bei -78°C dargestellte

TABELLE 1

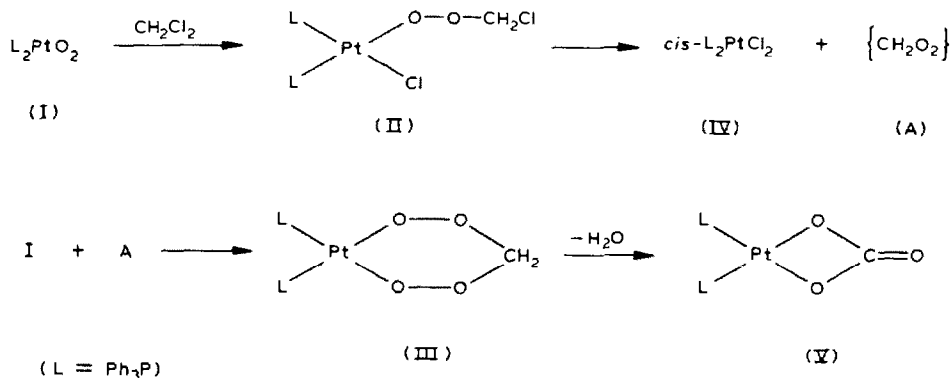
$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER REAKTION VON L_2PtO_2 (I) MIT CH_2Cl_2 BEI RAUMTEMPERATUR ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$; δ in ppm, J in Hz, $s =$ Singulett, $d =$ Doublett, CD_2Cl_2 als Lösungsmittel, 86-proz. H_3PO_4 ext.).

Reaktionszeit	L_2PtO_2 (I)	II	III	$\text{cis-L}_2\text{PtCl}_2$ (IV)	$\text{L}_2\text{Pt}(\text{CO}_2)(\text{V})^a$	Ph_3PO
ca. 3 d im Dunkeln	15.5(s) $^1J(\text{PtP})$ 4084 ca. 26% ^b	6.3(d), $^1J(\text{PtP})$ 4493 9.5(d), $^1J(\text{PtP})$ 3017 $^2J(\text{PP})$ 20 ca. 46%	13.0(s) $^1J(\text{PtP})$ 3450 ca. 11%	14.3(s) $^1J(\text{PtP})$ 3677 ca. 5%	7.1(s) $^1J(\text{PtP})$ 3697 ca. 4% $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ Ξ 21.409342 Hz 437 (t) $^1J(\text{PtP})$ 3699	28.0(s) ca. 8%
ca. 7 d um Dunkeln	0%	ca. 50%	ca. 15%	ca. 15%	ca. 5%	ca. 15%
ca. 7 d am Tageslicht ^c	0%	ca. 24%	ca. 9%	ca. 21%	ca. 23%	ca. 23%

^a Zum Vergleich sind noch die $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von L_2Pt  C=O, Darst.: Lit. [9], aufgeführt: 6.2(d).

$^1J(\text{PtP})$ 3289; 10.6(d), $^1J(\text{PtP})$ 3847; $^2J(\text{PP})$ 24.5 Hz. ^b Die Produktverteilung von I–V ist nur eine grob qualitative Angabe; detaillierte Studien über Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit sind im Gange. ^c Der Zusatz von Durochinon übt keinen entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung aus.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OOCPh})\text{Cl}$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch sowie durch Folge-reaktionen. In beiden Fällen sowie z.B. bei der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ mit (*E*)-2-Butenal [7] wird die Umsetzung in Dichlormethan durchgeführt. Wir fanden nun, dass dieses "Lösungsmittel" in Abwesenheit eines reaktiveren Reaktionspartners von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ (I) zu einem Carbonat-Liganden oxidiert wird. In teilweiser Anlehnung an die Literatur [4–6] schlagen wir Reaktionsschema 1 vor.



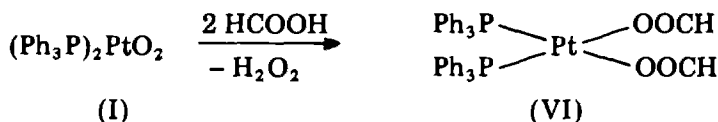
SCHEMA 1

Unter der Annahme, dass Ph_3PO in einer Nebenreaktion entsteht, ergäbe sich für diese Redoxreaktion folgende Stöchiometrie (H_2O wurde ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen):



(L = Ph_3P)

Für A, das als Dioxiran mit I zu III (ein $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtOC}(\text{OH})_2\text{O}$ -Isomeres halten wir für weniger wahrscheinlich) weiterreagieren könnte, muss als zweite denkbare Isomerenform die Ameisensäure (HCOOH) diskutiert werden. Setzt man in einem Kontrollexperiment I in Toluol mit Ameisensäure um, dann lässt sich in quantitativer Ausbeute der Formiatkomplex $\text{cis}-[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OOCH})_2]$ (VI) darstellen.



Wengleich sich VI in CD_2Cl_2 -Lösung langsam (1 Woche ca. 40%) zum Carbonat-Komplex V zersetzt, halten wir diese Zwischenstufe bei der Oxidation von CH_2Cl_2 durch I für wenig wahrscheinlich, zumal hier das isolierbare VI NMR-spektroskopisch zu keiner Zeit nachgewiesen werden konnte.

Vol'pin et al. [8] synthetisierten VI aus $\text{L}_4\text{Pt|HCOOH}$ und charakterisierten es IR-spektroskopisch und analytisch. NMR-Daten von VI: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 85-proz. H_3PO_4 etx.): δ 6.2 ppm (s), $^1J(\text{PtP})$ 3824 Hz. $^1\text{H}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{TMS int.})$: δ (HCOO) 7.9 ppm (d), $J(\text{PH})$ 12.6, $^3J(\text{PtH})$ 63 Hz. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{TMS int.})$: δ (HCOO) 167 ppm (s), $^2J(\text{PtC})$ 23 Hz; ^1H -gekoppelt: $^1J(\text{HC})$ 203 Hz.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 507 ppm (t), ε 21.411466 MHz; $^1J(\text{PtP})$ 3822 Hz.
 ^1H -gekoppelt: $^3J(\text{PtH})$ 65 Hz. IR (KBr) $\nu(\text{OCO})$: 1640 (Schulter), 1620 cm^{-1} .

Möglicherweise kann den im Reaktionsschema 1 beschriebenen Umsetzungen Modellcharakter für das Studium der Zerstörung der atmosphärischen Ozon-schicht durch halogenierte Kohlenwasserstoffe zugeschrieben werden.

Experimentelles

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_3)$ (V): 202 mg (0.269 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ (I) werden in einem Schlenk-Rohr unter Argon in ca. 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur gut verschlossen stehen gelassen. Die Reaktionszeit für eine vollständige Umsetzung zu IV, V und Ph_3PO schwankt sehr stark und beträgt am Tageslicht ca. 5–10 Tage, unter Lichtausschluss ca. 15 Tage. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der braune Rückstand dreimal mit jeweils ca. 3 ml Benzol/Pentan (ca. 30/70) und dann zweimal mit jeweils ca. 3 ml Benzol gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man 76.4 mg (36%) V, das noch mit ca. 3% IV verunreinigt ist. Umkristallisation aus CHCl_3 ergibt 35 mg (17%) reines V. Gef.: C, 55.80; H, 3.98. $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}_2\text{Pt}$ ber.: C, 56.99; H, 3.88%. IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1680 cm^{-1} . Das Produkt ist in seinem Eigenschaften mit dem in Lit. [9] beschriebenen identisch (vgl. dazu auch andere Platin-Carbonat-Komplexe [10]).

cis- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OOCH})_2]$ (VI): 97.23 mg (0.13 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ (I), suspendiert in 2.5 ml Toluol, werden in einem Zentrifugenröhrchen unter Argon und Rühren bei Raumtemperatur mit $9.76\ \mu\text{l}$ (0.26 mmol) Ameisensäure (98 proz.) versetzt. Dabei entwickelt sich Sauerstoff (H_2O_2 -Zersetzung). Man rührt 30 min weiter, zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab, wäscht den Rückstand zweimal mit jeweils ca. 2 ml Pentan und trocknet im Vakuum. Ausbeute 102 mg (96%) schwach graues Pulver. Gef.: C, 55.90; H, 4.28 $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ ber.: C, 56.37, H, 3.98 %.

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 O.J. Scherer und H. Jungmann, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 153.
- 2 O.J. Scherer und H. Jungmann, *Z. Naturforsch.*, B, 36 (1981) 1663.
- 3 O.J. Scherer und H. Jungmann, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C61.
- 4 Neueste Übersichten: H. Mimoun, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 750; F. Di Furia und G. Modena, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 1853.
- 5 Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5832.
- 6 M.J.Y. Chen und J.K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 204.
- 7 M.J. Broadhurst, J.M. Brown und R.A. John, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 57.
- 8 I.S. Kolomnikov, V.P. Kukolev, T.D. Chebotareva und M.E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1973) 946; vgl. dazu auch: J. Chatt und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1962) 5075; S. Muto, H. Ogata und Y. Kamiya, *Chem. Lett.*, 4 (1975) 809. Zur Problematik Formiat-Komplexe/Wassergas-Gleichgewicht siehe z.B.: D.J. Darensbourg, A. Rokicki und M.Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3223; W.A.R. Siegeir, R.S. Sapienza, R. Rayford und L. Lam, *Organometallics*, 1 (1982) 1728.
- 9 C.J. Nyman, C.E. Wymore und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 561.
- 10 R.G. Goel, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 15 (1979) 437; B. Olgemüller, L. Olgemüller und W. Beck, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2971.