

Preliminary communication

PSEUDOHALOGENOMETALLVERBINDUNGEN

LXVI *. DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON *trans*-DIFULMINATO-BIS(TRIPHENYLPHOSPHAN)PLATIN(II), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$

WOLFGANG WEIGAND, ULRICH NAGEL und WOLFGANG BECK *

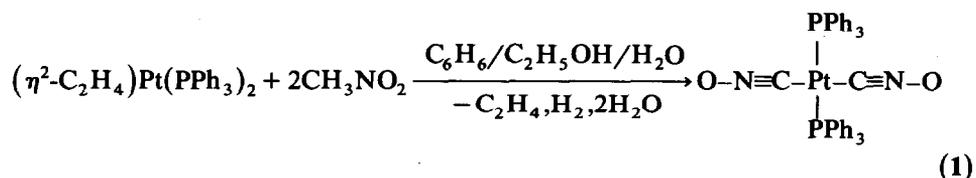
Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Juli 1986)

Summary

trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ has been prepared by oxidative addition of nitromethane to $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$. Its crystal structure has been determined. The Pt–C≡N–O groups are linear. The bond lengths are: Pt–C 197.5(6), C–N 112.9(8), N–O 127.0(8) pm.

Fulminato-Komplexe der Übergangsmetalle sind im allgemeinen aus Alkalifulminat (über Knallquecksilber $\text{Hg}(\text{CNO})_2$) und Metallsalzen zugänglich [2]. Diese Chemie wurde vor kurzem durch die unerwartete Bildung von komplexen Metallfulminaten bereichert. So entsteht Ph_3PAuCNO aus $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$, Dichlormethan und Kohlenmonoxid [3]. Ein Fulminat-verbrückter Molybdän-Cluster $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Mo}_3(\text{CO})_4(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-CNO})$ bildet sich bei der photochemischen Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Mo}_3(\text{CO})_4(\text{O})(\mu_3\text{-N})$ mit Kohlenmonoxid [4]. Phosphan-haltige Fulminato-Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_3\text{Pt}(\text{CNO})_2$ entstehen durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{CNO})_4]^{2-}$ mit Phosphanen [5]. Eine gefahrlose Methode zur Darstellung von *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ fanden wir in der oxidativen Addition von Nitromethan an Tetrakis(triphenylphosphan)platin(0) [6]. Das dabei freiwerdende Triphenylphosphan kann zu einem geringen Teil den Fulminat- zum Cyano-Liganden deoxygenieren [7]. Deshalb setzten wir nun den Ethylen-Komplex $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ anstelle von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ein. So gelingt es, 1 rein zu gewinnen.



* LXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1
WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (°) IN 1

Molekül 1		Molekül 2	
Pt-P	233.5(2)	Pt-P	234.3(3)
Pt-C	196.8(9)	Pt-C	198.1(6)
C-N	114.0(13)	C-N	111.7(8)
N-O	126.7(13)	N-O	127.3(8)
P-Pt-C	87.5(2)	P-Pt-C	87.6(3)
Pt-C-N	180.0(9)	Pt-C-N	178.5(8)
C-N-O	178.1(9)	C-N-O	177.6(11)

unter Rückfluss (60°C) erhitzt. Bei dieser Temperatur bildet sich eine Phase, in der sich der Pt⁰-Komplex löst. Nach 40 h lässt man auf Raumtemperatur abkühlen, wobei 1 aus der klaren braunen Lösung ausfällt. Das leicht braune bis beigefarbene Rohprodukt wird abfiltriert und mit einigen ml Methylenchlorid/Methanol (1/1) solange bei Raumtemperatur gerührt, bis ein farbloses Kristallpulver erhalten wird. 1 enthält ein Molekül Methanol pro Formeleinheit (Ausbeute 70–85%). (Gef.: C, 55.53; H, 3.90; N, 3.40. C₃₈H₃₀N₂O₂P₂Pt·CH₃OH ber.: C, 56.05; H, 4.11; N, 3.35%. Molmasse 835.7).

Kristallstruktur von 1. Durch Umkristallisieren aus Benzol mit etwas Methanol wurden Kristalle von 1 erhalten. Ein Bruchstück der Grösse 0.25 × 0.15 × 0.40 mm³ wurde in eine Kapillare eingeschmolzen, um den Verlust von Benzol aus dem Kristall zu unterbinden. Nicolet R3 Diffraktometer, Strukturlösung mit dem ShelXTL-Programmsystem. Mo-K_α, Graphit-Monochromator. Zelldaten: *a* 1117.2(6), *b* 1239.5(9), *c* 1605.5(6) pm, α 78.52(5), β 89.81(4), γ 63.14(4)°, *V* 1.934(2) nm³, *d*(ber.) 1.51 g cm⁻³, *Z* = 2, μ 37.7 cm⁻¹ (Absorption wurde korrigiert). Raumgruppe *P*1. Ein Versuch, die Struktur in *C*2/*c* zu verfeinern, scheiterte. 12345 Reflexe gesammelt ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$; 4° < 2 θ < 50°), zu 6531 unabhängigen Reflexen gemittelt, davon 4477 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); *R* = 0.0346, *R*_w = 0.0346, $w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.0035F_0^2)$, Anzahl der Parameter 139. Nur die Pt- und P-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Phenylgruppen wurden als reguläre Sechsecke behandelt, die Wasserstoffatome in berechnete Lagen eingesetzt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51996 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 2
ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) IN METALLFULMINATEN

	M-C	C-N	N-O	M-C-N	C-N-O
(Ph ₃ P) ₂ Pt(CNO) ₂	198	113	127	179	178
[Au(CNO) ₂] ⁻ [9]	201	110	125	179	178
Ph ₃ PAuCNO [10]	194	115	127	163	179
AgCNO [8]	218	116	125		180

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für grosszügige Förderung, ebenso Herrn M. Steimann für Mitarbeit bei der Röntgenstrukturanalyse.

Literatur

- 1 J. Geisenberger, J. Erbe, J. Heidrich, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 W. Beck, *Organomet. Chem. Rev. A*, 7 (1971) 159.
- 3 W. Bos, J.J. Bour, J.J. Steggerda und L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 4298.
- 4 C.P. Gibson, B.A. Adams und L.F. Dahl, 190th ACS National Meeting, Chicago, 1985, Abstract No 73.
- 5 W. Beck und E. Schuierer, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 298.
- 6 W. Beck, K. Schorpp und F. Kern, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 43; K. Schorpp und W. Beck, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1371.
- 7 W. Beck, K. Schorpp und C. Oetker, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1380.
- 8 J.C. Barrick, D. Canfield und B.C. Giessen, *Acta Cryst. B*, 35 (1979) 464; D. Britton und J.D. Dunitz, *Acta Cryst.*, 19 (1965) 662.
- 9 U. Nagel, K. Peters, H.G. v. Schnering und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) 427.
- 10 W.P. Bosman, W. Bos, I.M.M. Smits, P.T. Beurskens, I.J. Bour und J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2093.
- 11 E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards und G.A. Sim, *Chem. Commun.*, (1969) 1322.
- 12 B. Jovanovic, Lj. Manojlović-Muir und K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1178.