Journal of Organometallic Chemistry, 348 (1988) C12-C14 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## **Preliminary communication**

# Komplexchemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine

# III \*. Reaktion von $Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)$ mit Monofluoracetylen und Dichloracetylen. Kristallstruktur von $Pt(PPh_3)_2(Cl)(C \equiv CCl)$

### Karlheinz Sünkel \*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München (B.R.D.) (Eingegangen den 29. März 1988)

#### Abstract

Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) reacts with monofluoroacetylene to give the  $\pi$ -complex Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(FCCH), and with dichloroacetylene under oxidative addition to yield Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)(C=CCl), the structure of which was determined by X-ray crystallography.

1-Halogenalkine sind durch ihre hohe Reaktivität und besonders durch ihre Explosivität bekannt [2]. Das letztere ist wohl mit ein Grund, warum ihre Komplexchemie nur wenig untersucht wurde. Während einige Reaktionen mit RC=CX ( $R \neq X = Hal$ ) [3-6] und auch mit XC=CX (X = Cl, Br, I) [6-10] bekannt geworden sind, ist unseres Wissens die Komplexchemie von 1-Fluoralkinen völlig unerforscht geblieben. Wir berichten hier über den ersten  $\pi$ -Komplex von Monofluoracetylen und die Reaktion von ClC=CCl mit Pt(PPh\_3)\_2(C\_2H\_4).

Die Verwendung von  $Pt(PR_3)_2(C_2H_4)$  als Ausgangsverbindung für die Darstellung von Platin- $\pi$ -Komplexen ist lange bekannt [3,11a]. Mit 1-Halogenalkinen sind sowohl  $\pi$ -Komplexe als auch Produkte einer oxidativen Addition beschrieben worden [3,4]. Lässt man einen Überschuss von gasförmigem FCCH auf  $Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)$  (1) in Toluollösung einwirken, so kann man eine Verbindung **2** isolieren, die aufgrund ihrer IR- und NMR-spektroskopischen Eigenschaften als Komplex mit  $\pi$ -gebundenem Alkinliganden angesehen werden muss (Gl. 1) [12\*].

$$\frac{\operatorname{Pt}(\operatorname{PPh}_3)_2(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_4) + \operatorname{FC}=\operatorname{CH} \to \operatorname{Pt}(\operatorname{PPh}_3)_2(\operatorname{FC}=\operatorname{CH}) + \operatorname{C}_2\operatorname{H}_4}{(1)}$$

<sup>\*</sup> II. Mitteilung siehe Ref. 1.

<sup>\*</sup> Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Fig. 1. Struktur von 3 im Kristall; die thermischen Ellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an.

Die grosse bathochrome Verschiebung der  $\nu$ (C=C)-Bande von 2216 cm<sup>-1</sup> im freien Alkin [13] auf 1684 cm<sup>-1</sup> in 2 ( $\Delta \nu$  532 cm<sup>-1</sup>), lässt auf eine feste Koordination des Fluoralkins schliessen (übliche Werte für  $\Delta \nu$  in Pt- $\pi$ -Alkinkomplexen sind 300-540 cm<sup>-1</sup> [11b]).

Bei der Reaktion von 1 mit einer Lösung des Etheraddukts von ClC=CCl bildet sich ein Niederschlag, dessen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren eine Struktur als *cis*-Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)(C=CCl) (3) nahelegt [3,14\*] (Gl. 2).



Beim Stehenlassen einer solchen Lösung bilden sich Kristalle, deren Röntgenstrukturanalyse sie als das *trans*-Isomere derselben Verbindung ausweist (Fig. 1) [15\*]. Man darf also annehmen, dass das *cis*-Isomere nur wegen seiner Schwerlöslichkeit im Reaktionsmedium gefasst werden konnte, während sich das *trans*-Isomere erst nach Wiederauflösen im NMR-solvens  $CH_2Cl_2$  bildet. Auffällig an der Struktur sind vor allem die ausgesprochen kurzen C=C und C-Cl Bindungslängen von 115.4(19) und 169.0(15) pm (im freien ClC=CCl sind die entsprechenden Abstände 119.5 und 164 pm [16] (Tab. 1).

R <sub>3</sub>	X	PtCl	Pt-C	C≡C	Pt−C≡C	ref.
Ph <sub>3</sub>	Cl	237.3(3)	193.3(12)	115.4(19)	178(1)	
$Et_2Ph$	Ph	240.7(5)	198(2)	118(3)	163(2)	11c
Ph <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> OEt	234.5(3)	193.5(15)	122(2)	172(1)	11c

Vergleich einiger Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in Pt-acetylidkomplexen trans-Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)(C=CX)

Eine weitere auffällige Eigenschaft von 3 ist das völlige Fehlen intensiver IR-Absorptionen zwischen 1600 und 2500 cm<sup>-1</sup>, während normalerweise in  $\sigma$ -acetylid-Komplexen eine  $\nu$ (C=C)-Bande mittlerer Intensität bei 1980–2200 cm<sup>-1</sup> gefunden wird [4,17].

Dank. Herrn Prof. Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und die Unterstützung mit Institutsmitteln, Herrn M. Steimann für die Mithilfe bei der Kristallstrukturanalyse.

#### Literatur

- 1 K. Sünkel, D. Motz, Angew. Chem., 100 (1988) im Druck.
- 2 S.V. Delavarenne, H.G. Viehe in H.G. Viehe (Ed.), Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York, 1969, S. 651.
- 3 G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, J. Organomet. Chem., 210 (1981) 403.
- 4 J. Burgess, M.E. Howden, R.D.W. Kemmitt, N.S. Sridhara, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1577.
- 5 R.G. Beevor, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Williams, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 1319.
- 6 I.T. Horváth, G. Pályi, L. Markó, G.D. Andreetti, Inorg. Chem., 22 (1983) 1049.
- 7 G. Varadi, G. Palyi, Inorg. Chim. Acta, 20 (1976) L33.
- 8 C.G. Krespan, J. Org. Chem., 40 (1975) 261.
- 9 (a) K. Stahl, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, J. Organomet. Chem., 316 (1986) 95; (b) A. El-Kholi, K. Stahl, U. Müller, K. Dehnicke, ibid., 317 (1986) C9; (c) K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., 533 (1986) 73.
- 10 C.D. Cook, G.S. Jauhal, Can. J. Chem., 45 (1967) 301.
- 11 F.R. Hartley in F.G.A. Stone, E. Abel, G. Wilkinson (Eds.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, New York, 1980, (a) S. 694; (b) S. 700; (c) S. 538.
- 12 Spektroskopische Daten von 2: lR (cm<sup>-1</sup>, in Nujol):  $\nu$ (C=C) 1684 m cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (C-F) 1014s, 1005s cm<sup>-1</sup>; <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR (ppm rel. ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, in C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$ (P<sub>a</sub>) 30.2 dd <sup>3</sup>J(P-F) 50.5 Hz; <sup>2</sup>J(P-P) 14.3 Hz; <sup>1</sup>J(Pt-P) 3400 Hz);  $\delta$ (P<sub>b</sub>) 24.5 dd (<sup>3</sup>J(P-F) 124 Hz; <sup>1</sup>J(Pt-P) 3106 Hz); <sup>19</sup>F-NMR (ppm rel CFCl<sub>3</sub>, in C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  148.0 ddd (<sup>3</sup>J(F-H) 10.5 Hz; <sup>2</sup>J(Pt-F) 148 Hz). Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR sind ausser den Phenylsignalen keine weiteren Zuordnungen zu machen.
- 13 M. Huhanantti, R. Anttiila, HJ. Ruotsalainen, Spectrochim. Acta, 31A (1976) 1403.
- 14 Spektroskopische Eigenschaften von 3: IR:  $(cm^{-1}, in Nujol) \nu(Pt-Cl) 302/295 w; {}^{31}P[{}^{1}H]-NMR$  (ppm rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$ (Pa) 18.67d ( ${}^{2}J$ (P-P) 17.1 Hz;  ${}^{1}J$ (Pt-P) 2382 Hz);  $\delta$ (P<sub>b</sub>) 11.6 d ( ${}^{2}J$ (P-P) 17.4 Hz;  ${}^{1}J$ (Pt-P) 3724 Hz).
- 15 Kristallographische Daten von 3: Kristallgrösse 0.35×0.2×0.1 mm<sup>3</sup>; monoklin P2<sub>1</sub>/n; a 1206.67(25), b 2492.75(93), c 1225.83(34) pm, β 115.392(18)°; 7823 Reflexe gemessen, davon 3509 unabhängige beobachtet. R 5.27%, R<sub>w</sub> 5.12%. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53089, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 16 O. Hassel, H. Viervoll, Acta Chem. Scand., 1 (1947) 149.
- 17 H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 26 (1971) 271.

Tabelle 1