

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN  
VERBINDUNGENXL\*. DIE FERNEN INFRAROTSPEKTREN VON ÄTHYLEN-PLATIN-KOM-  
PLEXEN

H. P. FRITZ UND D. SELLMANN

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. März 1966)

In den letzten Jahren wurden verschiedentlich infrarotspektroskopische Untersuchungen an Komplexen der Typen  $K_2[\text{olefin-PtCl}_2]^{2-4}$  und  $\text{trans-}[\text{olefin-PtCl}_2L]$  durchgeführt, wobei im Bereich bis zu etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  vor allem die Pt-Cl-<sup>5</sup> und Pt-N-<sup>6,7</sup> Schwingungen interessierten. Mit diesen Studien wurden meist Betrachtungen des *trans*-Effektes verbunden. Seit IR-Spektrometer für den fernen IR-Bereich (bis zu wenigen Wellenzahlen) zur Verfügung stehen, sind Untersuchungen aller Gerüstschwingungen derartiger Komplexe möglich. Sie sollten verlässlichere Aussagen über die Olefin-Platin- und die sonstigen Ligand-Platin-Schwingungen gestatten. In Fortführung unserer Arbeiten über Äthylen-Übergangsmetall-Komplexe<sup>8-10</sup> schien uns eine systematische Untersuchung der *trans*-Effekte von Liganden auf die Platin-Äthylen-Schwingungen von Interesse. Eindeutige Ergebnisse wären zu erwarten, wenn die variierten Liganden L direkt an das Zentralmetall gebunden sind. Dies lässt sich jedoch präparativ nicht im wünschenswerten Umfang verwirklichen, so dass man z.B. einen Pyridinring oder eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe zwischen den Liganden (Substituenten) und Platin einschieben muss. Daher seien im folgenden die Ergebnisse der IR-Messungen an Komplexen der Typen  $K_2[\text{olefin-PtCl}_2]$  und  $[\text{olefin-PtCl}_2L]$  im Bereich zwischen  $\sim 550$  und  $33\text{ cm}^{-1}$  beschrieben und diskutiert.

## I. DISKUSSION DER SPEKTREN

## I.1. Gitterschwingungen

Um Solvationseffekte nach Möglichkeit zu vermeiden, wurden die Komplexe sämtlich in polykristalliner Phase vermessen. Da dabei aber die Gitterschwingungen von Bedeutung werden, sei zunächst kurz auf die gegenüber den freien Molekülen veränderte Lage eingegangen, wobei insbesondere das  $K_2\text{PtCl}_4$ , das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Komplexe, sowie einige weitere Komplexe als Beispiel dienen sollen.

$K_2[\text{PtCl}_4]$  kristallisiert mit tetragonalen Symmetrie  $D_{4h}$ <sup>11</sup> mit einem Molekül pro Elementarzelle<sup>11</sup>. Nach Halford<sup>12</sup> bedingt dies eine Lagegruppe  $D_{4h}$ , es sind also neben

\* XXXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

den Normalschwingungen der  $[\text{PtCl}_4]$ -Einheit nur noch die translatorischen Bewegungen der Ionen im Gitter IR-aktiv.

Eine fast vollständige Frequenzzuordnung wurde in der Literatur beschrieben (Ref. 13; vgl. auch Ref. 14). Sie bediente sich früherer Raman-Ergebnisse<sup>15</sup>. Für  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  wurden vier Absorptionen bei 325, 193, 175 und 106  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die der  $E_u$ -Valenz-, der  $E_u$ -Deformation( $\ddagger$ ), der  $A_{2u}$ -Deformation( $\perp$ ) und einer Gitterschwingung zugewiesen wurden. Insbesondere die Verschiebung der letzten Bande nach niedrigeren Frequenzen beim Übergang zum Rb- bzw. Cs-Salz sprach für diese Zuordnung. Wir finden jedoch (vgl. Tabelle 1) bei 174  $\text{cm}^{-1}$  lediglich eine Schulter der 194  $\text{cm}^{-1}$ -Bande, die "106  $\text{cm}^{-1}$ "-Bande aber in zwei Absorptionen bei 113,5 und 90  $\text{cm}^{-1}$  aufgespalten und ausserdem bei 46  $\text{cm}^{-1}$  eine Absorption, die zweifellos einer Gitterschwingung zuzuweisen ist. Die  $A$ -Schwingungen treten im IR- bzw. Raman-Spektrum bei 194 und 164  $\text{cm}^{-1}$  auf, die  $\Gamma(A_{2u})$  sollte jedoch tiefer liegen. Da zusätzlich bei 46  $\text{cm}^{-1}$  eine weitere Absorption beobachtet wird, ordnen wir die Bande bei 113,5  $\text{cm}^{-1}$  der  $A_{2u}$ -Deformation( $\perp$ ) zu. Bei 90 und 46  $\text{cm}^{-1}$  wären somit die beiden IR-aktiven Translationen der Rassen  $A_{2u}$  und  $E_u$  zuzuordnen, von denen erstere mit der Metall-Metall-Valenzschwingung der übereinandergelagerten  $[\text{PtCl}_4]$ -Einheiten zusammenfallen könnte. Sucht man die schwächeren Banden als Kombinationen zu erklären, so muss man etwa  $324 + 194 = 518 \text{ cm}^{-1}$  ausschliessen, da die Kombination zweier  $E_u$ -N.S. der Rasse  $E_g$  angehört und somit IR-inaktiv ist. Man kann jedoch die schwachen Absorptionen bei 518, 475 und 174  $\text{cm}^{-1}$  als ternäre Kombinationen von Gitterschwingungen und Molekülschwingungen deuten, wenn man die Raman-Daten<sup>15</sup> und die Ungenauigkeit der Frequenzbestimmung bei den breiten und intensiven Gitterschwingungen berücksichtigt:

$$\begin{aligned} 335(a_{1g}) + 90(e_u) + 90(e_u) &= 515(E_u) \\ 335(a_{1g}) + 90(e_u) + 46(a_{2u}) &= 488(E_u) \\ 90(e_u) + 46(a_{2u}) + 46(a_{2u}) &= 182(E_u) \end{aligned}$$

Für die Stammverbindung der hier behandelten Komplexe, das Zeise'sche Salz,  $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]$ , fand sich bei vorläufigen Strukturuntersuchungen (Ref. 16 sowie in Ref. 18 zit. Ref. 17) die monokline Raumgruppe  $P 2_1 (= C_2^2)$ . Daraus ergibt sich eine Lagegruppe  $C_2$ , so dass sämtliche N.S. des Satzes von Ionen pro Elementarzelle neben den Rotationen und Translationen der Ionen IR-aktiv werden. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei den verwandten Komplexen  $\text{trans}-[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)]$  und  $\text{trans}-[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_2(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)]$  vor, die als triklin mit 8 Molekülen pro Elementarzelle bzw. monoklin [Raumgruppe  $P 2_1/m (= C_2h^2)$  oder  $P 2_1 (= C_2^2)$ ] mit zwei Molekülen pro Elementarzelle gefunden wurden<sup>18</sup>. Auf Grund der möglichen Lagegruppen  $C_2$  oder  $C_s$  sind wiederum sämtliche N.S. der acht bzw. zwei Moleküle in der jeweiligen Elementarzelle neben allen Rotationen und Translationen IR-aktiv. Man beobachtet jedoch für die drei Olefin-Komplexe keineswegs bandenreiche Spektren, vgl. Tabelle 1, so dass die Einflüsse der Kristallfelder nicht stark sein können und sich nur durch Bandenverbreiterung und nicht durch neue Banden zu erkennen geben. Deswegen werden für die restlichen hier untersuchten Verbindungen ähnliche Verhältnisse angenommen.

### 1.2. Zeise'sches Salz und Homologe

Alle hier behandelten Komplexe lassen sich vom  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  durch Ersatz von Chloridliganden durch Olefine oder andere Liganden ableiten. Daher beanspruchen die

TABELLE I

FERNE IR-SPEKTREN VON ZEISE-SALZ-HOMOLOGEN

< > aus Ramanspektren<sup>11</sup>.

$K_2[PtCl_4]$	$K[(C_2H_5)_2PtCl_3]$	$K[(CH_3CH=CH)_2PtCl_3]$	$K[(HOCH_2CH=CH)_2PtCl_3]$	$K[(trans-CH_2CH=CH)_2PtCl_3]$	$K[(C_6H_5)_2CH=CH]PtCl_3$	Zuordnung
~ 46 w, br	51 m, br	75 w, br				Gitterschwingg.
90 s, br 113,5 s, br	95 s, br 123 s	98 m, br	98 m, br 103 sh	90 m, br 120 m	98 m, br	$\Gamma_1$
<164 (B <sub>17</sub> )> 174 sh 194 s	161 m 181 m 211 m	156 m 194 m 247 m	163 m 187 m 235 m 275 m	157 ms 182 w 203 m 234 w	163 m 185 m	$\Gamma_1$
<304 (B <sub>27</sub> )>	304 s	306 s	318 s	300 s	312 s	$\omega(trans-Cl-Pt)$
324 ss		327 sh		315 m		$\omega(cis-Cl_2-Pt)$ (sym.)
	341 ss	337 ss	340 ss	333 ss	338 ss	$\omega(cis-Cl_2-Pt)$ (asym.)
<335 (A <sub>17</sub> )> 475 w, br	405 m	397 m	400 m	386 ms	391 w-m	$\perp(PtC_2)$ (B <sub>1</sub> )
			454 sh, m		422 sw	
	494 m	496 m	483 s, br	493 ms	492 m	$\omega(PtC_2)$ (A <sub>1</sub> )
518 s	601,5 w				549 ms 571 m	$\nu(-CH_2-OH)$
			594 s			

(maximal) vier Platin-Ligand-Valenzschwingungen besonderes Interesse im Hinblick auf Aussagen zur Bindungsfestigkeit usw. Wie schon frühere Arbeiten von Chatt zeigten, darf man wegen des starken *trans*-Effektes der Olefin-Liganden eine Schwächung der Pt-Cl-Bindung in *trans*-Stellung erwarten, während die beiden *cis*-ständigen Bindungen nur wenig beeinflusst werden sollten. Allerdings verhindert die geringe  $\pi$ -Bindungstendenz des Cl<sup>-</sup> eine volle Auswirkung des an sich zu erwartenden *trans*-Effektes. So erklärt sich auch die nur geringe Verschiebung der  $\omega(Pt-Cl)$  bei verschiedener Substitution des Äthylens im Grundkörper der Reihe.

Bei der Diskussion der Spektren der Zeise-Salz-Homologen interessieren vor allem die Frequenzen der drei folgenden Atomgruppierungen.

1.2.1.  $C_2H_4$ -Pt-Gruppe. Für den  $C_2$ -Pt-Dreiring sind allgemein drei N.S. zu

erwarten, nämlich die  $\omega(\text{CC})$  (der Rasse  $A_1$  nach  $C_{2v}$ ), die  $\omega(\text{Pt-Äthylen})$  ( $A_1$ ) und die  $\Delta(\text{Pt-Äthylen})$  ( $B_1$ ). Während erstere bei etwa  $1510\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$  auftritt, lassen sich für die beiden anderen Werte bei  $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  abschätzen, wobei die  $B_1$ -Schwingung bei tieferen Frequenzen erscheinen sollte. Beim Übergang von  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  zu  $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_2]$  finden sich im fraglichen Bereich zwei mittelstarke Absorptionen neu. Sie werden daher, vgl. Tabelle 1, entsprechend zugeordnet. Während die Äthylen-Pt-Valenzschwingung praktisch keine Veränderung bei Variation der Substituenten zeigt (ausser bei der 3-Hydroxypropen-Verbindung) sinkt die  $B_1$ -Deformation mit zunehmender Störung durch Substituenten am Äthylen leicht ab, wie sich aus der Massenzunahme erwarten lässt.

**1.2.2.  $\text{PtCl}_3$ -Gruppe.** Nach den Auswahlregeln der lokalen Symmetrie  $C_{2v}$  sind für die  $\text{PtCl}_3$ -Gruppe  $3\omega(\text{Pt-Cl})$  zu erwarten, die den Rassen  $A_1$  und  $B_2$  angehören und somit alle IR-aktiv sein müssen. Die symmetrische Pt-Cl-Valenzschwingung der beiden *cis*-Chlorliganden dürfte allerdings mit nur geringer Intensität und bei tieferen Frequenzen erscheinen. Daher wird sie in den Spektren meist als nur schwache Schulter auf der längerwelligen Seite der asymmetrischen  $\omega(\text{Pt-Cl}_2)$  beobachtet. Manchmal verschwindet sie völlig in dieser starken Absorption, wodurch sich deren grosse Linienbreite mit erklärt. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, wird die längerwellige der beiden intensiven  $\omega(\text{Pt-Cl})$  wegen des "trans-Effektes" den *trans*-ständigen, die kürzerwellige den jeweils beiden *cis*-ständigen Cl-Liganden zugewiesen.

Der Gang der  $\omega(\text{cis-Pt-Cl})$  verläuft ohne grosse Schwankungen ungefähr parallel zu demjenigen der  $B_1$ -Deformation des  $C_2\text{Pt}$ -Ringes. Empfindlicher lässt sich an der Lage der *trans*-Pt-Cl-Valenzschwingung der elektronische Einfluss der Olefin-substituenten ablesen. Diese Frequenz liegt bei Äthylen- bzw. den methylierten Äthylen-Komplexen bei  $300\text{--}306\text{ cm}^{-1}$ , steigt jedoch bei dem Styrol- und Hydroxypropen-Komplex deutlich an.

Ausser für die Valenzschwingungen darf man auch für die Deformationsbewegungen in der Koordinationsebene eine merkliche Abhängigkeit von Elektronendichteveränderungen durch Verschiebung von  $\pi$ -Elektronendichte erwarten. Die  $194\text{ cm}^{-1}$ -Bande des  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  muss im Zeise-Salz-Typ in zwei Banden aufspalten (N.S. der Rassen  $A_1$  und  $B_1$  nach  $C_{2v}$ ) und das Ausmass der Aufspaltung verrät die Unterschiedlichkeit der Bindungsstärken der *cis*- bzw. *trans*-Liganden. Elektronenschiebende Substituenten vergrössern die Aufspaltung offensichtlich über die bereits durch den *trans*-Effekt des reinen Äthylens bedingten  $20\text{ cm}^{-1}$  hinaus deutlich.  $\Delta\nu$  beträgt beim Hydroxypropen- bzw. Styrol-Komplex 24 und  $25\text{ cm}^{-1}$ , steigt aber beim Propen- und 2-Buten-Komplex auf 38 bzw.  $46\text{ cm}^{-1}$  an.

Für die beiden nach Tabelle 1 zugeordneten  $T$ -Frequenzen ( $B_2$  nach  $C_{2v}$ ) tritt keine deutliche Frequenzverschiebung auf, wobei zu bemerken ist, dass die Banden breit sind und nicht immer aufgelöst werden konnten. Die Lagekonstanz deutet unseres Erachtens darauf hin, dass es sich im wesentlichen um N.S. der Moleküle und nicht um Gitterschwingungen, der doch recht unterschiedlich grossen Ionen handelt.

**1.2.3. Charakteristische Banden der Substituenten.** Vergleiche mit den Spektren von denselben Gruppen enthaltenden Verbindungen erlaubten die Zuordnung der Substituentenschwingungen nach Tabelle 1. Die Daten von *cis*- und *trans*-2-Buten-Komplexen<sup>19</sup> weisen auf das Vorliegen des reinen *trans*-Isomeren im 2-Buten-Komplex, obwohl bei der Darstellung nur ein Isomeregemisch *cis:trans* = 1:2 eingesetzt wurde.

### 1.3. Komplexe des Typs [olefin·PtCl<sub>2</sub>L]

Bei diesen Komplexen wird ein zweiter Cl-Ligand des [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> durch ein neutrales Donormolekül ersetzt, so dass neutrale Komplexe resultieren. Die im vorangehenden Abschnitt angestellten Überlegungen lassen sich auch hier auf die *cis*- und *trans*-Isomeren anwenden. Die untersuchten Komplexe sollen der Klarheit halber in drei Gruppen unterteilt werden:

- (1) Äthylen-Komplexe mit L = aliphatische Amine,
- (2) Substituierte Äthylen-Komplexe mit L = Pyridin,
- (3) Äthylen-Komplexe mit L = substituierte Pyridine.

1.3.1. [olefin·PtCl<sub>2</sub>L] (L = aliphatische Amine). Am leichtesten gelingt die Zuordnung der Frequenzen des *cis*-[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)] in Anlehnung an das Zeise'sche Salz. Jeweils 2  $\omega$ ,  $\Delta$  und  $\Gamma$  treten, wie Tabelle 2 zeigt, recht ähnlich auf; die "cis-Pt-N"-Valenz wird daneben in dem aus der Literatur<sup>6,7</sup> beschriebenen Bereich von 420–500 cm<sup>-1</sup> nicht beobachtet. Vielmehr erscheint bei 527 cm<sup>-1</sup> eine schwache Bande, die als diese Valenzschwingung angesehen wird und die analog der auch für *cis*-ständige Cl-Atome beobachteten, höheren Frequenz, eine geringfügig verstärkte Pt-N-Bindung ausweist.

Die *trans*-konfigurierten Komplexe zeigen ihre  $\omega$ (Pt-N) zwischen 479 und 499 cm<sup>-1</sup>. Dabei erfolgt die Frequenzzunahme mit steigender Methylsubstitution, entsprechend einem induktiven Effekt der elektronenschiebenden Methylgruppen. Die

TABELLE 2

FERNE IR-SPEKTREN VON ÄTHYLEN-PLATIN-AMIN-KOMPLEXEN

<i>cis</i> -[(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PtCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> )]	<i>trans</i> -[(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PtCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> )]	<i>trans</i> -[(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PtCl <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )]	<i>trans</i> -[(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PtCl <sub>2</sub> (NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )]	Zuordnung
48 m, br 95 m, br	95 w, br	109 m, br	97 w, br	} Gitterschwingg.
121 m, br	139 sw 163 ms, br	129 w 131 w 169 m	112 m 160 w	
192 m 213 w	227 s	198 w 237 m 254 m	175 m 205 w 253 w	} $\Delta$ (PtCl <sub>2</sub> )
311 s 320 s	313 sw, sh 339 ss	333 sh	302 sw 338 sh	
344 s	345 sh	345 ss	347 ss	$\omega$ (Pt-Cl- <i>cis</i> )
399 s	385 m	375 m	383 m	$\Delta$ (PtC <sub>2</sub> ) (B <sub>1</sub> )
491 m	471 s 479 s 543 w	473 s 491 m	484 m 499 w, sh	$\omega$ (PtC <sub>2</sub> ) (A <sub>1</sub> )
527 w 595 w, br	601 w, br	541 w 596 w		$\omega$ (Pt-N)

asymmetrische  $\omega(\text{Pt}-\text{Cl})$  der beiden zu Olefin und Aminligand *cis*-ständigen Chlorliganden erhöht sich in dieser Reihe (von 339 auf 347  $\text{cm}^{-1}$ ). Wasserstoffbrücken dürften für das  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)]$  die schwache beobachtete Frequenzerniedrigung bedingen. Die intensitätsschwache symmetrische  $\omega(\text{Pt}-\text{Cl})$  erscheint nur als Schulter der sehr intensiven asymmetrischen Pt-Cl-Valenzschwingung.

Die beiden niederen Frequenzen des  $\text{C}_2\text{Pt}$ -Ringes liegen, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, bei den drei *trans*-Komplexen dieses Typs tiefer als bei der *cis*-Verbindung. Die  $\omega(\text{Pt}-\text{C}_2)$  steigt mit der Zahl der  $\text{CH}_3$ -Substituenten an. Die Deformationsschwingungen innerhalb und aus der Ebene, die überwiegend Pt-Cl- bzw. Pt-N-Bewegungen zugeordnet werden können, zeigen mit zunehmender Zahl der Methylgruppen in der *trans*-Reihe eine ansteigende Tendenz.

1.3.2. *trans*-[olefin-PtCl<sub>2</sub>py]. Als Olefine dienen hierbei, wie in Tabelle 3 angezeigt, substituierte Äthylene. Wiederum lassen die beiden Schwingungen des  $\text{C}_2\text{Pt}$ -Ringes eine schwache Zunahme bei steigender Methylsubstitution erkennen, während ein Phenylsubstituent keinen Einfluss auf diese Frequenzen ausübt. Die  $\omega(\text{Pt}-\text{py})$  liegt bei den Komplexen der substituierten Äthylene praktisch konstant um 252  $\text{cm}^{-1}$  und damit deutlich höher als im reinen Äthylen-Komplex (242  $\text{cm}^{-1}$ ). Allerdings tritt eine klare Abhängigkeit der asymmetrischen  $\omega(\text{Pt}-\text{Cl})$  von der dazu *cis*-ständigen  $\omega(\text{Pt}-\text{py})$  zu Tage. Erstere Schwingung findet sich bei der unsubstituierten Grund-

TABELLE 3

FERNE IR-SPEKTREN VON SUBSTITUIERTEN ÄTHYLEN-PLATIN-PYRIDIN-KOMPLEXEN

<i>trans</i> -(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )- PtCl <sub>2</sub> py	<i>trans</i> -(CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> )- PtCl <sub>2</sub> py	<i>trans</i> -( CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> - PtCl <sub>2</sub> py)	<i>trans</i> -( C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub> - PtCl <sub>2</sub> py)	Zuordnung
	56 w, br	75 w, br	43 w, br	} Gitterschwingg.
97 m	82 m	87 w, br	57 w, br 80 m	
135 m	134 m	136 m	115 sh 128 ms	} $\Gamma$
154 w 178 m	178 m	171 w	165 m	} $\Delta$
199 w	187 m	190 sh	172 m	
	222 sw	232 m	200 w 221 w 233 m	
242 m	253 ss	252 m	252 m	$\omega(\text{Pt}-\text{py})$
340 sh 350 ss	342 ss	310 sh 342 ss	343 ss	$\omega(\text{Pt}-\text{Cl})$
385 w-m 406 w 448 w	375 s 402 sw 420 w	384 m	382 s	$\omega(\text{Pt}-\text{C}_2)$ -(B <sub>1</sub> )-Def.
478 m	450 m 480 s 538 sw	452 w-m 486 m 564 m	427 m 451 m 478 s 542 s 568 m	$\omega(\text{Pt}-\text{C}_2)$ -(A <sub>1</sub> )-Valenz

TABELLE 4  
 TRANS-IR-SPEKTREN VON KOMPLEXEN DES TYPUS  $\text{trans}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_2\text{NC}_3\text{H}_7\text{NR}$

$\nu$ -H	$\nu$ -CH <sub>3</sub>	$\nu$ -Cl	$\nu$ -Br	$\nu$ -CN	$\nu$ -COOH	$\nu$ -COCH <sub>3</sub>	$\nu$ -CH <sub>2</sub> OH	$\nu$ -NH <sub>2</sub>	$\nu$ -NO <sub>2</sub>	$\nu$ -Cl <sub>2</sub>	Zuordnung
97 m	93 m, br	103 w, br	81 w, br	97 w, br	79 w 89 w	98 w, br	42 w, br 88 sw	100 w, br	84 w, br	54 m, br 79 w	
135 m	132 m	132 m	127 m	132 m	137 m, br	131 m, br	98 m	130 m	134 s, br	98 w 131 sh	
154 w	150 w	137 m	137 m	168 m	153 w				135 s	135 s	
178 w	170 w	180 sh							162 m	160 sw 171 sw	
199 w	191 sw	193 s	183 s	186 m	186 m	188 w	182 m	178 m	185 m	175 sh	
	210 w	227 ms	193 sh	195 w	191 w	191 w	197 w	193 sw		193 w	$\omega$ (1 $\nu$ -N)
			222 m	205 m	207 w-m	208 m	208 m	215 m	206 m		
242 m		266 w	255 m	254 w	260 sw	260 w	267 m	287 m	268 w-m		
	294 m					298 m	298 m		284 w-m		
340 sh	347 s	347 s	300 s	305 m	305 m	337 sh					
350 ss	347 ss	356 ss	348 ss	348 ss	348 ss	343 ss	346 ss	342 ss	344 ss	347 ss	$\omega$ (1 $\nu$ -Cl)
385 w-m	364 w	390 m	400 m	350 ss	379 m	378 w-m	380 m	387 s	381 w-m	377 m	$\nu$ (1 $\nu$ -C <sub>2</sub> )- (1 $\nu$ )-Def.
406 w	386 m	390 m	400 m	381 m	467 m	484 m	425 m	414 m		400 m	
448 w	406 sw		478 sh	398 w			492 s	442 m		446 ms	
478 m	480 m	483 m	478 sh	476 m	467 m	597 s	610 ms	480 m	482 m	478 ms	$\omega$ (1 $\nu$ -C <sub>2</sub> )- (1 $\nu$ )-Val.
	501 s	505 ms	492 s	564 s	548 m	605 s		528 s	548 sw		
									609 w		

verbindung bei  $350\text{ cm}^{-1}$  etwas höher als bei der entsprechenden  $\text{NH}_3$ -Verbindung mit  $339\text{ cm}^{-1}$ . Wenn dann bei den substituierten Derivaten die  $\omega(\text{Pt}-\text{Cl})$  absinkt, steigt die  $\omega(\text{Pt}-\text{py})$  deutlich auf  $\sim 252\text{ cm}^{-1}$  an. Da sich die Äthylen-Platin-Schwingungen nicht ähnlich stark ändern, kann man annehmen, dass die  $\text{C}_2\text{Pt}$ -Einheit eher zulässt, dass in *cis*-Stellung ein stärkerer Einfluss wirksam wird als dass sich der Dreiring verändert. Die Zuordnung der längerwelligen Deformations- und Gitterschwingungen gelingt noch nicht so gesichert, als dass daraus Aussagen gemacht werden könnten.

1.3.3.  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4\text{R}]$ . Die Variation der Substituenten R der Pyridinliganden ist in Tabelle 4 aufgezeigt. Wiederum ist es zweckmässig, vor allem die in den Komplexen dieses Typs möglichen maximal vier Valenzschwingungen Pt-Ligand zu betrachten.

Die Platin-Äthylen-Valenzschwingung der Rasse  $A_1$  (nach  $\text{C}_{2v}$ ) tritt im Bereich von  $467\text{ cm}^{-1}$  (für  $\text{R} = 4\text{-COOH}$  bis  $492\text{ cm}^{-1}$  (für  $\text{R} = 4\text{-OH}$ ) auf. Die  $\Delta(\text{PtC}_2)$  der Rasse  $B_1$  erscheint zwischen  $378\text{ cm}^{-1}$  (für  $\text{R} = 4\text{-COCH}_3$ ) und  $400\text{ cm}^{-1}$  (für  $\text{R} = 4\text{-Br}$ ). Für beide Dreiringschwingungen ist kein zwangloser Zusammenhang zwischen charakteristischen Eigenschaften wie Basizität der Pyridine, *trans*-Effekt oder Doppelbindungsvermögen zu erkennen.

Die für das  $\text{Cl-Pt-Cl}$ -System zu erwartenden zwei Pt-Cl-Valenzschwingungen (asymmetrisch und symmetrisch) beobachtet man als sehr intensive Banden um  $350\text{ cm}^{-1}$ . Sie fallen meist zusammen, nur manchmal ist die etwas tieferliegende symmetrische  $\omega(\text{Pt}-\text{Cl})$  als Schulter der Bande der asymmetrischen  $\omega(\text{Pt}-\text{Cl})$  zu erkennen, z.B. bei  $\text{R} = 4\text{-CN}$  bei  $341\text{ cm}^{-1}$ .

Die  $\omega[\text{Pt}-\text{N}(\text{py})]$  wird zwischen  $191\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R} = 4\text{-COCH}_3$ ) und  $298\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_2\text{OH}$ ) zugeordnet, d.h. also ganz ähnlich wie es für Pyridin-Komplexe anderer Übergangsmetalle beschrieben wurde<sup>6</sup>. Sie zeigt als einzige N.S. eine deutliche, wenn auch nicht lineare Abhängigkeit von der Natur der Pyridin-Liganden. Mit fallender Basizität der substituierten Pyridine sinkt die  $\omega(\text{Pt}-\text{N})$  von  $\sim 290\text{ cm}^{-1}$  (bei  $\text{R} = 4\text{-CH}_3$  und  $4\text{-NH}_2$  mit  $\text{p}K_a = 6.1$  bzw.  $8.96$ ) bis auf  $191\text{ cm}^{-1}$  (bei  $\text{R} = 4\text{-COCH}_3$ ) mit  $\text{p}K_a = 1.0$ ) ab. Da eine Abhängigkeit vom Doppelbindungsvermögen der Substituenten am Pyridinring nicht erkennbar ist und auch sterische Beeinflussung der Pt-N-Bindung bei den  $\gamma$ -substituierten Pyridinen entweder als vernachlässigbar oder zumindest als in allen Fällen recht ähnlich angesehen werden kann, darf man eine Abhängigkeit der Frequenz der  $\omega(\text{Pt}-\text{N})$  von der Basizität der Pyridin-Liganden annehmen. Weist man dem komplex-gebundenen Pyridin ähnliche elektronische Verhältnisse wie dem Pyridinium-System zu, so kann man dieses wegen seiner ähnlichen Spektren usw.<sup>21</sup> mit dem Benzol vergleichen. Greift man, in Ermangelung der entsprechenden Werte für die substituierten Pyridinium-Ionen oder Pyridine, auf die  $\sigma_{para}$ -Konstanten der Benzolderivate zurück, so lässt sich ein ungefährender Zusammenhang zwischen diesen und den  $\omega(\text{Pt}-\text{N})$  erkennen. Tabelle 5 bringt eine Gegenüberstellung der  $\sigma_{para}$ -Konstanten mit den hier wichtigen Frequenzen der Komplexe. Ist die Abhängigkeit der  $\omega(\text{Pt}-\text{N})$  von den Konstanten auch nicht linear, so zeigt sich doch klar, dass stark negative  $\sigma_{para}$ -Konstanten eine hohe, stark positive jedoch eine niedrige  $\omega(\text{Pt}-\text{N})$  bedingen, während für  $\sigma_{para} = 0$  eine Pt-N-Valenzfrequenz gefunden wird, die recht genau in der Mitte des gesamten Frequenzbereiches liegt. Man darf somit die Richtigkeit der Verwendung der Benzol- $\sigma$ -Konstanten als qualitativ erwiesen ansehen.



TABELLE 5

GEGENÜBERSTELLUNG DER WICHTIGEN KOMPLEX-N.S. MIT  $\sigma_{para}$ -KONSTANTEN BEI BENZOLDERIVATEN

Schwingung	Pyridin-Substituent in 4-Stellung									
	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	H	Cl	Br	COOH	COCH <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>
$\omega(\text{Pt-N})$	287	294	298	242	227	222	207	191	205	206
$\omega(\text{Pt-Cl})$ asym.	342	347	346	350	356	348	348	343	350	345
$\Delta(\text{Pt-Äth.})$	387	386	380	385	390	400	379	378	381	385
$\omega(\text{Pt-Äth.})$	480	480	492	478	483	492	467	484	476	482
$\sigma_{para}$	-0.66	-0.17	-	0	+0.227	+0.232	+0.265	+0.516	+0.628	+0.778

Betrachtet man den grossen Frequenzbereich der  $\omega(\text{Pt-N})$ , so findet sich sowohl für die Platin-Äthylen, als auch für die Platin-Chlor-Valenzschwingungen kaum eine Abhängigkeit der Frequenzen von der Natur der Liganden. Ist dies für die  $\omega(\text{Pt-Cl})$  nach den herkömmlichen Anschauungen von der Bindung auch nicht anders zu erwarten, so gilt dies nicht für die in *trans*-Stellung zum Pyridin-Liganden stehende  $\omega(\text{Pt-C}_2)$ . Die  $\omega(\text{Pt-C}_2)$  liegt recht konstant um  $480 \text{ cm}^{-1}$ , nur bei den Komplexen mit  $R = 4\text{-Br}$  ( $492 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $R = 4\text{-COOH}$  ( $467 \text{ cm}^{-1}$ ) treten stärkere Abweichungen auf. Dass diese Abweichungen nicht auf unterschiedliche Basizitäten der Pyridin-Liganden, d.h. auf die gleichen Ursachen wie bei der  $\omega(\text{Pt-N})$ , zurückzuführen sind, wird an den Beispielen mit  $R = 4\text{-NH}_2$  und  $4\text{-NO}_2$  deutlich, deren  $\omega(\text{Pt-C}_2)$  bei  $480$  bzw.  $482 \text{ cm}^{-1}$  auftreten.

## 2. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der Substanzen erfolgte in Anlehnung an bekannte Verfahren<sup>22</sup>. Die Analysenwerte entsprachen nach mehrmaligem Umkristallisieren den theoretischen Werten.

Die IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer IR 11/12 der Firma Beckman Instruments an Nujol-Aufschlammungen von polykristallinen Proben aufgenommen. Als Fenstermaterial diente Niederdruckpolyäthylen. Die Eichung des Gerätes erfolgte anhand von Wasser-Rotationsbanden.

## 3. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION DER RESULTATE

Aus der Gesamtheit der vorliegenden Messergebnisse lassen sich verschiedene bedeutsame Schlüsse ziehen:

(1). Die Kopplung der  $\omega(\text{Pt-C}_2)$  mit der  $\omega(\text{Pt-N})$ , die in den überwiegend untersuchten *trans*-Komplexen beide der Rasse  $A_1$  nach  $C_{2v}$  angehören, kann nicht bedeutend sein, da beide Frequenzen bei Elektronendichteveränderungen (Substitution am Äthylen oder Amin) sich nicht oder nicht in der für gekoppelte Systeme charakteristischen Weise ändern.

(2). Das Absinken der C=C-Frequenzen der substituierten Äthylene [ $\Delta\omega$  für Äthylen = 96, Propen = 143, *cis*-2-Buten = 164, *trans*-2-Buten = 156 und Styrol =  $70 \text{ cm}^{-1}$ ] muss nicht von einer Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen der Äthylenbindung an der koordinativen Bindung herrühren, sondern kann ebenso durch das Auffüllen der

$\pi^*$ -Bahnfunktion durch Elektronen aus einer Rückbindung vom Metall bewirkt werden. Dafür spricht das weniger starke Absinken der  $\omega(\text{C}=\text{C})$  bei Styrol, da das ausgedehnte Elektronensystem des Styrols eine bestimmte Elektronenmenge wesentlich leichter aufnehmen kann als die  $\pi^*$ -Bahnfunktion des Äthylens usw.

(3). Die  $\omega[\text{Pt}-\text{Cl}(\textit{trans})]$  in *cis*-Stellung zur Pt-Äthylenbindung zeigen entsprechend den Erwartungen des "*trans*-Effektes" keine Abhängigkeit von dem  $\pi$ -Liganden Äthylen.

(4). Entgegen den Erwartungen zeigt jedoch auch die  $\omega(\text{Pt}-\text{Äthylen})$  keinerlei erkennbare Abhängigkeit von irgendeiner Eigenschaft der substituierten Pyridinliganden, sei es Basizität oder  $\sigma$ -Konstante. Eine mögliche Deutung dieses Effektes liefert die Annahme von um  $90^\circ$  aus der Koordinationsebene herausgedrehten Pyridinringen. Die  $\pi$ -Molekülfunktion des Liganden, veranschaulicht durch die " $2p_z$ "-Funktion des Stickstoffatoms, beteiligt sich dann nicht an der  $\pi$ -Bindung im Sinne des *trans*-Effektes und beeinflusst somit die Pt-Äthylen-Bindung nicht merklich. Aus der Anzahl der auftretenden Schwingungen im IR-Spektrum lässt sich dies allerdings nicht erkennen, da in beiden Fällen die Symmetrie  $C_{2v}$  vorliegt. Vielmehr findet sich nur eine deutliche Verschiebung der  $\omega(\text{Pt}-\text{N})$  in Abhängigkeit von der Basizität der Pyridinliganden, was ebenfalls für eine überwiegende  $\sigma$ -Bindung vom Pyridin zum Pt spricht.

(5). Aus diesen Ergebnissen folgt, dass man der nach dem Bild von Dewar und Chatt vorliegenden  $\sigma$ -Bindung zwischen Äthylen und Platin-Atom keine wesentliche Bedeutung beimessen kann, da sonst Veränderungen im  $\sigma$ -Gerüst (durch verschiedene Aminliganden) über die die  $\sigma$ -Bindung bildende " $dsp^2$ "-Funktion auch die Äthylen-Platin-Dreiring-Schwingungen deutlich beeinflussen müssten. Vielmehr bewirkt offenbar die  $\pi$ -Rückbindung den Hauptanteil der Bindungsstärke was mit allen beobachteten Ergebnissen bestens übereinstimmt. Es liegt nahe, diesen Befund auf Liganden wie CO oder NO auszuweiten, deren Verbindungen ganz überwiegend auf Komplexe von Übergangsmetallen beschränkt sind, die starke Rückbindungen ausbilden können. Andere Liganden wie Isocyanide usw. bilden auch mit Hauptgruppenelementen stabile Bindungen und dürften daher neben  $\pi$ -Bindungen stärkere  $\sigma$ -Bindungen eingehen.

#### DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Unterstützung der Arbeiten durch Institutsmittel, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, für finanzielle Unterstützung und der STIFTUNG VOLKSWAGENWERK für die grosszügige Bewilligung des Infrarotspektrometers. Frl. E. ABART sind wir für ihre unermüdliche Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren zu grossem Dank verpflichtet.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die fernen IR-Spektren von Äthylen-Platin-Komplexen angegeben und diskutiert. Das Fehlen einer erkennbaren Abhängigkeit der Platin-Äthylen-Valenzschwingungen von Eigenschaften der zum Teil eingeführten Pyridin-Liganden lässt sich durch eine aus der Koordinationsebene herausgedrehte Lage der Pyridin-Systeme und eine nur schwache Beteiligung einer  $\sigma$ -Bindung an der Pt- $\text{C}_2\text{H}_4$ -Bindung deuten.

## SUMMARY

The far infrared spectra of ethyleneplatinum complexes are given and discussed. The lack of a marked dependence of the platinum-ethylene stretching vibrations on properties of the pyridine ligands can be explained by a distorted position of the pyridine systems with respect to the plane of coordination and an only weak participation of  $\sigma$ -bonding in the Pt-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bond.

## LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ, K. E. SCHWARZHANS UND D. SELLMANN, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 551.
- 2 J. CHATT UND L. A. DUNCANSON, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 3 D. B. POWELL UND N. SHEPPARD, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2519.
- 4 D. M. ADAMS UND J. CHATT, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2821, und dort zit. ältere Literatur.
- 5 D. M. ADAMS, J. CHATT, J. GERATT UND A. D. WESTLAND, *J. Chem. Soc.*, (1964) 734.
- 6 R. J. H. CLARK UND C. S. WILLIAMS, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 350.
- 7 A. D. ALLEN UND P. THEOPHANIDES, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 1551.
- 8 H. P. FRITZ, in S. KIRSCHNER, *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, MacMillan, New York, 1961, S. 238.
- 9 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1672.
- 10 C. G. KREITER, Dipl. Arbeit, Universität München, 1962.
- 11 W. THEILACKER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 234 (1937) 161.
- 12 R. S. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 8.
- 13 A. SABATINI, L. SACCONI UND V. SCETTINO, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1775.
- 14 D. M. ADAMS UND H. A. GERBE, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 925.
- 15 H. STAMMREICH UND R. FORNERIS, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 363.
- 16 J. A. WUNDERLICH UND D. P. MELLOR, *Acta Cryst.*, 7 (1954) 130; 8 (1955) 57.
- 17 G. B. BOKIE UND G. A. KUKINA, *Kristallografiya*, 2 (1957) 400.
- 18 H. B. JONASSEN UND W. S. KIRSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1275.
- 19 P. R. H. ALLERMAN, P. G. OWSTON UND J. M. ROWE, *Acta Cryst.*, 13 (1960) 149.
- 20 J. CHATT, L. A. DUNCANSON UND L. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2712.
- 21 D. COOK, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 2009.
- 22 GMELIN'S *Handbuch der anorganischen Chemie*, Platin, Syst.-Nr. 68, Teil D, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1957.

*J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 558-568

## PRELIMINARY NOTES

## The preparation of trihalogenomethyltin compounds

The trihalogenomethylmercury compounds show interesting and useful chemical properties, but the investigation of the corresponding trihalogenomethyltin compounds is being hampered by their relative inaccessibility. Thus attempts to prepare them by treating tributyltin chloride with trichloromethyl lithium, or triphenyltin lithium with carbon tetrachloride, or by decarboxylating tributyltin trichloroacetate, have been unsuccessful.

Trifluoromethyltrimethyltin has been obtained from the reaction between hexamethylditin and trifluoromethyl iodide<sup>1</sup>, and trichloromethyltributyltin\* was prepared through the adduct formed between tributyltin methoxide and hexachloro-

\* Trichloromethyltributyltin has also been reported to have been obtained by the reaction of dichlorocarbene with tributyltin chloride<sup>2</sup>.