

## SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

XXXV\*. <sup>1</sup>H-NMR-, IR- UND UV-SPEKTREN VON CYCLOPENTADIENYL-PLATIN-VERBINDUNGEN

HEINZ P. FRITZ UND KARL-EBERHARD SCHWARZHANS

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

(Eingegangen den 7. Juli 1965)

Shaw und Robinson gelang erstmals die Darstellung des Trimethylcyclopentadienylplatins<sup>2</sup>. Zur Charakterisierung der Substanz wurde das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angeführt und wegen des Auftretens von nur zwei Signalen auf einen  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Liganden geschlossen. Kürzlich erschien eine weitere Arbeit<sup>3</sup> mit Angabe des IR-Spektrums des (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, in der noch die monomere Natur der Verbindung gezeigt wurde. Nach allem sollte eine 18er-Schale für das Platin-atom mit pseudo-oktaedrischer Konfiguration vorliegen.

Im Rahmen unserer Arbeiten über  $\sigma$ -gebundene Cyclopentadienyl-Verbindungen untersuchten wir auch obige Verbindung. Die ursprüngliche Auslegung des einfach anmutenden NMR-Spektrums liess gewisse Zweifel aufkommen. Wir suchten daher durch Vermessen weiterer Platin-cyclopentadienyle tieferen Einblick in dieses Problem zu erhalten. Deswegen stellten wir ausserdem noch Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin sowie *cis*- und *trans*-Bis(dimethylsulfid)dicyclopentadienylplatin her<sup>4,5</sup>. Um möglichst mehrere Parameter zur Strukturbestimmung zu haben, nahmen wir die <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und UV-Spektren der beiden Trimethyl-platin-Verbindungen auf. *Cis*- und *trans*-Bis(dimethylsulfid)dicyclopentadienylplatin gleichen in ihrem chemischen Verhalten weitgehend den von uns schon beschriebenen Blei-cyclopentadienylen<sup>6</sup>. Bei -70° in absolutem Diäthyläther unter N<sub>2</sub>-Schutz aus Bis(dimethylsulfid)dichlorplatin und Cyclopentadienylnatrium dargestellt, zersetzen sich jedoch ihre Lösungen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten. Die <sup>1</sup>H-kernmagnetischen Resonanzspektren von *cis*- und *trans*-Bis(dimethylsulfid)dicyclopentadienylplatin lassen aus zwei Gründen mit Sicherheit auf  $\sigma$ -gebundene Cyclopentadienylringe schliessen: erstens aus der sehr grossen chemischen Verschiebung der Ringprotonen von 362.5 bzw. 377 Hz bezogen auf internes Tetramethylsilan, wie sie ähnlich bei entsprechenden Zinn- und Blei-cyclopentadienylen gefunden wird und zweitens aus der Kopplung des Platinisotops 195 mit den Protonen der Cyclopentadienylringe in der Grösse von 39.5 bzw. 36.5 Hz, die in ihrem Wert ebenfalls denen der entsprechenden Zinn- und Bleiverbindungen gleichen. Von den gewöhnlich an Platin beobachteten Konfigurationen – quadratisch-planar und oktaedrisch – kommt folglich für *cis*- und *trans*-Bis(dimethylsulfid)dicyclopentadienylplatin nur die erstere und auch nur mit  $\sigma$ -Dien-Liganden in Frage.

\* XXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Für Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin jedoch, das als farblose, bei 0° feste, bei Raumtemperatur schmierige, luftempfindliche Substanz beim Umsetzen von Trimethylplatinjodid mit Methylcyclopentadienylnatrium in Diäthyläther unter N<sub>2</sub>-Schutz erhalten wurde, ist eine oktaedrische Anordnung mit pentagonal-symmetrischen,  $\pi$ -gebundenen Ringliganden denkbar.

Die chemische Verschiebung der Ringprotonen (siehe Tabelle 1) –wieder bezogen auf internes Tetramethylsilan– ist im Vergleich zu  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylringen, wie z.B. in Ferrocenderivaten<sup>7</sup> oder substituierten Cyclopentadienylmangan-tricarbonyle<sup>8</sup> um 50 bis 80 Hz grösser, was auf ein " $\sigma$ -Cyclopentadienyl" deutet. Ebenfalls spricht die Aufspaltung der Ringprotonen des Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin im Protonenresonanzspektrum in ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System, ähnlich wie es bei den entsprechenden Bleiverbindungen beobachtet wurde und wie dort auf sterische Hinderung einer Art "Valenztautomerie"<sup>9</sup> zurückgeführt werden kann, für ein  $\sigma$ -Cyclopentadienyl. Als ein weiterer Hinweis auf  $\sigma$ -Cyclopentadienyl-Platin-Bindung kann die verschiedene Kopplung des Platinisotops 195 mit den A<sub>2</sub>- und B<sub>2</sub>-Protonen gesehen werden.

Das PMR-Spektrum des Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin zeigt für die Kopplung der Protonen der an den Ring gebundenen CH<sub>3</sub>-Gruppe mit dem <sup>195</sup>Pt den kleinen Wert von 6.5 Hz. Die Kopplungskonstante des Platinisotops 195 mit den A<sub>2</sub>-Protonen beträgt 7, die mit den B<sub>2</sub>-Protonen 6 Hz. Diese nahezu gleiche Grösse der drei Kopplungskonstanten kann mit einer entsprechenden Änderung des Methylgruppenkohlenstoff-Ringkohlenstoff-Platin-Winkels und damit mit einem "Hinunterutschen" der Trimethylplatingruppe unter den Fünfring erklärt werden.

Während also im Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin die chemische Verschiebung der Ringprotonen wie auch ihre Aufspaltung in ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System für ein  $\sigma$ -Cyclopentadienyl spricht, ist dem Protonenresonanzspektrum von Trimethylcyclopentadienylplatin nur die, wieder im Bereich der  $\sigma$ -Cyclopentadienyle liegende, anomal grosse chemische Verschiebung nach niedrigerem Feld zu entnehmen (Tabelle 1). Die IR-Spektren der beiden letztgenannten Substanzen hinwiederum machten eine eindeutige Entscheidung zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Metall-Ring-Bindung nicht möglich, da sich sowohl einer  $\sigma$ - wie auch einer  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Platin-Bindung zuzuordnende Schwingungen in den Infrarotspektren finden. Das von uns erhaltene IR-Spektrum

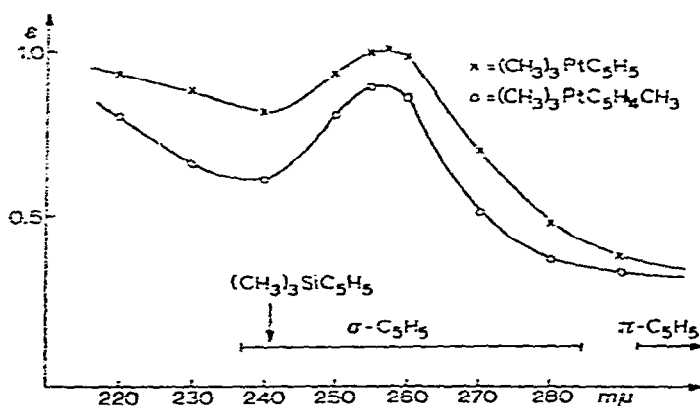


Fig. 1. UV-Spektren von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (aufgenommen in Dioxan).

TABELLE I

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER CYCLOPENTADIENYLPROTONEN VON PLATINVERBINDUNGEN (in Hz)

Verbindung	Stellung der Protonen		
	1, 2, 3, 4, 5	2,5	3,4
<i>trans</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>1,2</sub> Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	377		
<i>cis</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>1,2</sub> Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	365		
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> PtCO) <sub>2</sub> <sup>10</sup>	330		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> PtCO <sup>10</sup>	308		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PtC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>		314	330
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PtC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	338		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> PtNO <sup>11</sup>	276		

von Trimethylcyclopentadienylplatin<sup>5</sup> wurde inzwischen von Robinson und Shaw<sup>3</sup> bestätigt.

Die Ultraviolettspektren von Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin und Trimethylcyclopentadienylplatin (Fig. 1) zeigen eindeutig das Vorliegen konjugierter Doppelbindungssysteme und damit eine  $\sigma$ -Cyclopentadienyl-Platin-Bindung an.  $\sigma$ -Gebundene Cyclopentadienylringe haben ihr Maximum im UV-Spektrum zwischen 2370 und 2860 Å—das Trimethylcyclopentadienylsilan z.B. bei 2410 Å—während  $\pi$ -gebundene ein Maximum zwischen 2930 und 4600 Å zeigen. Die beiden untersuchten Verbindungen absorbieren im Bereich von 2200 bis 4000 Å lediglich bei 2560 Å [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>] bzw. 2575 Å [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>].

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Darstellung der Substanzen

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>. Die Darstellung der farblosen, kristallinen Verbindung erfolgte nach Ref. 2.

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzen von Trimethylplatinjodid mit Methylcyclopentadienylnatrium in abs. Äther bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub>-Schutz. Zur Reinigung wurde die Substanz in Form einer *n*-Hexan-Lösung über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule geschickt. Sie wurde durch ihr IR- und NMR-Spektrum identifiziert. Die C-H-Analyse der luftempfindlichen Substanz ergab bei mehreren Ansätzen zwar stets das korrekte C:H-Verhältnis, doch nie innerhalb der üblichen Fehlergrenze liegende Werte. Die Ausbeuten waren durchwegs gut (bis zu 80% d. Th., bez. auf eingesetztes C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>PtJ). (Gef.: C, 36.3; H, 5.45. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>Pt ber.: C, 33.84; H, 5.02%.)

*Cis*- und *trans*-(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pt[S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Cl<sub>2</sub>Pt[S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurde nach Ref. 5 als *cis-trans*-Gemisch hergestellt und wie dort angegeben getrennt. (Gef.: C, 12.9; H, 3.39; Pt, 49.2. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> ber.: C, 12.3; H, 3.08; Pt, 49.6%.) Diese Verbindung (1 g, 2.5 mMol, als *cis-trans*-Gemisch) wurde bei -70° in 50 ml Diäthyläther gelöst und unter N<sub>2</sub>-Schutz mit 4.5 g Cyclopentadienylnatrium (50 mMol) versetzt. Anschliessend wurde 8 Tage bei -70° gerührt, dann auf -40° erwärmt, das Lösungsmittel abkondensiert und der braune Rückstand bei -40° 2 Stunden am Hochvakuum getrocknet. Dann wurde bei -40° mit Toluol aufgenommen, über eine G<sub>4</sub>-Fritte filtriert, abermals bei -40° zur Trockne eingengt und am Hochvakuum einen halben Tag weiter getrocknet. Die Substanz ist rein bei Raumtemperatur überhaupt nicht, in

Lösung nur für Minuten stabil. Aus dem NMR-Spektrum zeigt sich, dass nach 15 Min. die analog zu *cis*- und *trans*- $\text{Cl}_2\text{Pt}[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2$  nach den Kopplungskonstanten klassifizierte *trans*-Komponente und nach 60 Min auch die *cis*-Komponente restlos zersetzt war. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war keinerlei Verunreinigung, wie etwa Ausgangsmaterial oder Diäthyläther, nachzuweisen. Eine Elementaranalyse konnte nicht durchgeführt werden.

### Spektren

NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer A 60 der Varian Associates, Palo Alto, bei 60 MHz und 30° Proben temperatur aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind bezogen auf int. TMS positiv nach tieferen Feldern in Hz angegeben, ebenso die Kopplungskonstanten in Hz.; Lösungsmittel war  $\text{CDCl}_3$ .

IR- und UV-Spektren wurden mit Perkin-Elmer-Spektrometern Modell 21 bzw. 4000 A an polykristallinen Nujol/Hostaffon-Aufschlammungen bzw. in reinem Zustand aufgenommen, die UV-Spektren in Dioxan.

### DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung des NMR-Spektrometers, der International Nickel Comp. für grosszügige Unterstützung (H.P.F.).

### ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die  $^1\text{H}$ -NMR-, IR- und UV-Spektren von Cyclopentadienyl-platin-Verbindungen angegeben und diskutiert. Für Trimethylcyclopentadienylplatin wird eine Dienstruktur des Ringliganden vorgeschlagen.

### SUMMARY

The  $^1\text{H}$  NMR, IR and UV spectra of cyclopentadienyl-platinum compounds are given and discussed. For trimethylcyclopentadienylplatinum a diene-type structure of the ring ligand is proposed.

### LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 103.
- 2 S. D. ROBINSON UND B. L. SHAW, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 507.
- 3 S. D. ROBINSON UND B. L. SHAW, *J. Chem. Soc. (London)*, 1529 (1965).
- 4 *Abstr. Symp. über die Struktur von Koordinationsverbindungen*, Bratislava, 1964.
- 5 K. E. SCHWARZHANS, Dissertation, Universität München, 1965.
- 6 H. P. FRITZ UND K. E. SCHWARZHANS, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1390.
- 7 Y. NAGAI, J. HOOZ UND R. A. BENKESER, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37 (1964) 53.
- 8 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, *Essays in Coordination Chemistry, Experientia, Suppl.*, 9 (1964) 289.
- 9 W. VON E. DOERING UND W. R. ROTH, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 27.
- 10 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2008.
- 11 E. O. FISCHER UND H. SCHUSTER-WOLDAN, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 766.