

*Journal of Organometallic Chemistry*, 117 (1976) 81–89  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ALKINYLVERBINDUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLEN

### XXXI \*. PLANARE PLATIN(II)KOMPLEXE MIT *p*-PHENYLENDIACETYLIDIONEN ALS BRÜCKENLIGANDEN

R. NAST\* und J. MORITZ

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D2000  
 Hamburg 13, Martin - Luther - King Platz 6 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5 März 1976)

#### Summary

By the reaction of *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with the disodium salt of *p*-phenylene-diethynyl, 1,4-NaC≡C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C≡CNa, the binuclear planar complex *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Cl)Pt—C≡C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C≡C—Pt(Cl)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] has been obtained. Other neutral complexes of the type *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(X)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(X)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Br, I, NCS, H) and cationic complexes of the type *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(L)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(L)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (L = CO, PEt<sub>3</sub>, pyridin) can be prepared from this compound by substitution reactions. The structures of these compounds have been determined by <sup>31</sup>P and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and that of the *N*-thiocyanato complex has been confirmed by X-ray studies. The IR and Raman spectra are discussed.

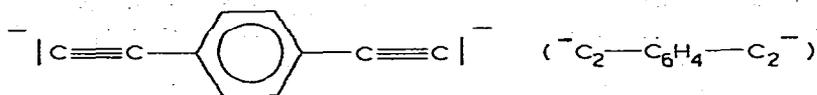
#### Zusammenfassung

Durch Umsetzung von *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit dem Dinatriumsalz des *p*-Phenylendiäthynyls, 1,4-NaC≡C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C≡CNa, wurde der zweikernige planare Komplex *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Cl)Pt—C≡C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C≡C—Pt(Cl)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erhalten. Durch Substitutionsreaktionen können hieraus weitere Neutralkomplexe des Typs *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(X)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(X)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Br, J, NCS, H) sowie Kationenkomplexe des Typs *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(L)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(L)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]- (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (L = CO, PEt<sub>3</sub>, Pyridin) dargestellt werden. Die Struktur der Verbindungen wurde <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bewiesen, die des *N*-Thiocyanatokomplexes auch röntgenographisch bestätigt. Die IR- und Raman-Spektren werden diskutiert.

\* XXX. Mitteil. S. Lit. 22.

## Einleitung

Mit der kürzlich beschriebenen Darstellung der zum Teil ammoniaklöslichen Dialkalisalze des 1,4-Diäthynylbenzols [1] steht das zweikernige *p*-Phenylendiacetylidanion als Ligand zur Verfügung. Dieses sollte wegen seiner linearen koordinativ zweizähligen Struktur A als Brückenligand besonders geeignet sein. Die

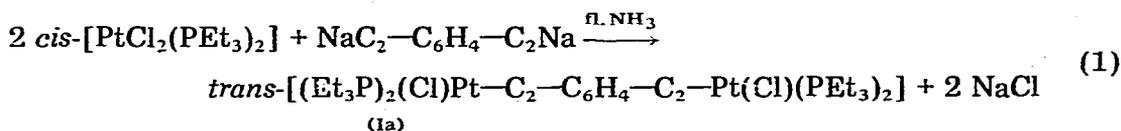


(A)

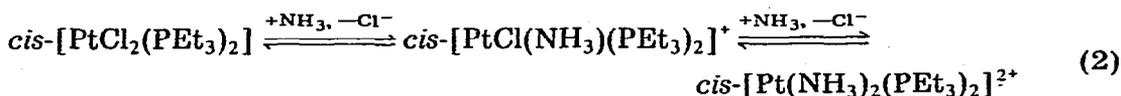
im Folgenden beschriebene Umsetzungen an planaren Platin(II)komplexen bestätigen dies.

**Darstellung und Eigenschaften planarer *trans*-Platin(II)-Komplexe des Typs  $[(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{L})\text{Pt}-\text{C}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2-\text{Pt}(\text{L})(\text{PEt}_3)_2]^{(n+2)+}$  ( $n$  = Summe der Ionenladungen der Liganden L)**

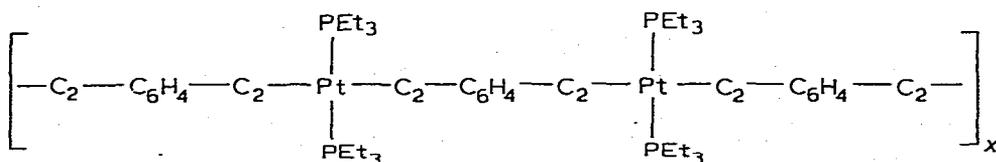
Zur Darstellung ungeladener Komplexe ( $n = -2$ ) mit einwertigen Anionenliganden L wurde von dem in flüssigem Ammoniak leicht löslichen *cis*-Dichlorobis(triäthylphosphin)platin(II) ausgegangen, das mit dem in fl.  $\text{NH}_3$  mässig löslichen Dinatriumsalz des *p*-Diäthynylbenzols  $\text{NaC}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{Na}$  überwiegend gemäss der Bruttogleichung 1 reagiert. Diese Reaktion startet wahrscheinlich an



kationischen Spezies, wie sie schon in wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung durch die Gleichgewichte (s. Gl. 2) gebildet werden [2] und verläuft unter *cis*-*trans*-Umlagerung



über mehrere Zwischenstufen. Dafür spricht auch die Bildung kleinerer Mengen eines sandfarbenen Koordinationspolymeren des Typs B, von dem jedoch der



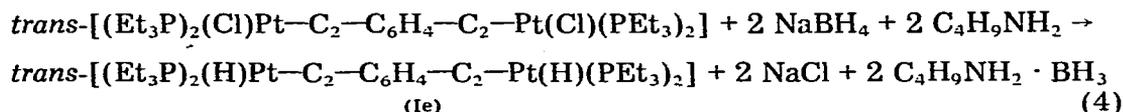
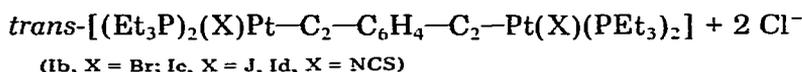
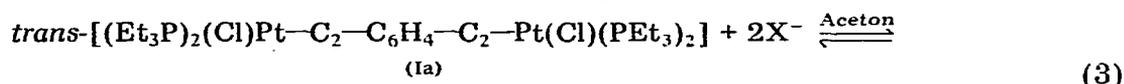
(B)

nach Gl. 1 entstandene zweikernigen Komplex aufgrund seiner Löslichkeit in Benzol abgetrennt werden kann.

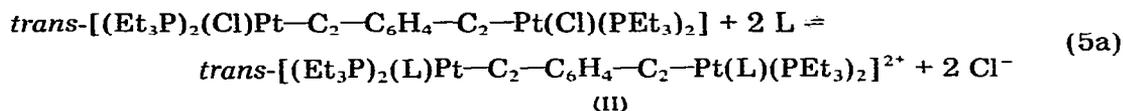
Verbindungen monofunktionaler Alkine des Typs *trans*- $[\text{Pt}(\text{C} \equiv \text{CR})_2(\text{PR}'_3)_2]$  bzw. *trans*- $[\text{Pt}(\text{X})(\text{C} \equiv \text{CR})(\text{PR}'_3)_2]$  sind seit längerem bekannt [3-8], der Kom-

plex Ia ist die erste Platin(II)-Verbindung eines bifunktionellen terminalen Alkins. Seine Bildung aus dem *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] unterstreicht erneut die grössere thermodynamische Stabilität *trans*-konfigurierter Alkinylkomplexe des Platins(II).

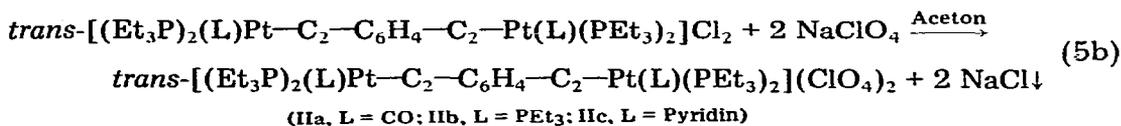
Nach früheren Befunden [9] ist in planaren Halogenokomplexen des Platins(II), im Gegensatz zu denen anderer Metalle, das leichtere Halogen mit der grösseren Pt—X-Kraftkonstanten [10] gegen das schwerere mit kleineren *f*(Pt—X)-Werten austauschbar. Dieses für Platinkomplexe typische Verhalten wurde zur Darstellung weiterer Halogeno- und Pseudohalogenokomplexe des Typs I ausgenutzt. Durch Austauschreaktionen gemäss Gl. 3 wurden unter Verwendung von Lithiumhalogenid bzw. KSCN Dibromo-, Jodo- und *N*-Thiocyanatkomplexe erhalten. Nach dem gleichen Prinzip wurde in (*t*-Butyl)amin als Reaktionsmedium gemäss Gl. 4 der erste Alkinylhydridokomplex des Platins dargestellt.



Der *trans* Effekt von *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> ist gross genug, um einen Austausch von Cl<sup>-</sup> auch gegen einen Neutralliganden L gemäss Gl. 5a zu ermöglichen und zu



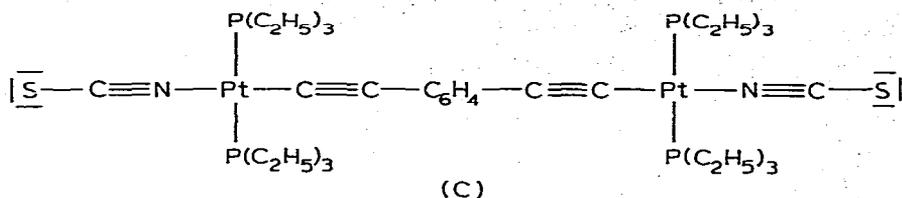
Kationenkomplexen des Typs II (*n* = 0) zu gelangen. Diese lassen sich in Form der Perchlorate isolieren, wenn man in bekannter Weise [10] das Gleichgewicht 5a durch die Fällung von NaCl in Aceton gemäss Gl. 5b nach rechts verschiebt.



Alle Komplexe der Typen I und II sind gelbe, luftbeständige, diamagnetische und, mit Ausnahme des Hydridokomplexes IIe, gut kristallisierende Substanzen, die in Wasser praktisch unlöslich sind. Die Neutralkomplexe des Typs I sind monomer leicht löslich in Benzol, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, schwer löslich in Aceton, Acetonitril, Äthanol and Äther; IIe ist in allen diesen Solventien gut löslich. Die ionischen Komplexe des Typs II zeigen in Aceton bzw. Dimethylformamid die Äquivalentleitfähigkeiten starker 3-ioniger Elektrolyte. Sie sind ferner leicht löslich in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Acetonitril, mässig löslich in CH<sub>3</sub>OH und praktisch unlöslich in Benzol und Äther. Der Pyridinokomplex IIc ist nur in DMF gut löslich.

## Struktur und Bindungsverhältnisse

Eine Röntgenstrukturanalyse des besonders gut kristallisierenden Thiocyanatokomplexes Id [11] ergab für beide Pt-Atome koplanare Koordinationsebenen mit *trans*-ständigen Phosphinliganden und praktisch linearer Anordnung der beiden über N-Atome fixierten Thiocyanatoliganden gemäss Struktur C. Mit den



Koordinationsebenen beider Pt-Atome bildet die Ebene des Phenylenrings einen Diederwinkel von  $53.4^\circ$ . Die gemessenen Verkürzungen der Pt—C- und Aufweitung der C≡C-Abstände sprechen für ein schwaches  $\pi$ -Akzeptorverhalten der Acetylidliganden.

Eine dem Komplex Id analoge Koordinationsgeometrie wird auch für die übrigen Verbindungen des Typs I und II durch deren Kernresonanzspektren bewiesen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Komplexe Ia—Ic und IIa (Tabelle 1) lassen erwartungsgemäss für die ausschliesslich zueinander *trans*-ständigen P-Atome gleicher chemischer Umgebung nur je 1 Signal erkennen, das durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen zu einem Triplett aufgespalten ist. Der Komplex IIb mit 3 Phosphinliganden in der Koordinationsebene jedes Pt-Atoms enthält 2 chemisch unterschiedlich umgebene Sorten von  $^{31}\text{P}$ -Kernen und zeigt dementsprechend 2 Resonanzlinien unterschiedlicher Intensität.

Wie die Tabelle 1 ferner erkennen lässt, nimmt mit wachsendem *trans*-Einfluss von L  $J(\text{Pt}—\text{P})$  und damit der  $\sigma$ -Charakter der zu L *cis*-ständigen Pt—P-Bindung ab in Bestätigung theoretischer Erwartungen [12]. Ein gleichartiger Zusammenhang zwischen dem *trans*-Einfluss von L und der Kopplungskonstanten  $J(\text{Pt}—\text{P})$  in Komplexen mit der Anordnung *trans*-L—Pt—P ist schon mehrfach beobachtet und interpretiert worden [13].

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN  $\delta(^{31}\text{P})$  (ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN  $J(^{195}\text{Pt}—^{31}\text{P})$  (Hz) VON KOMPLEXEN DES TYPUS  $[(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{L})\text{Pt}—\text{C}_2—\text{C}_6\text{H}_4—\text{C}_2—\text{Pt}(\text{L})(\text{PEt}_3)_2]^{(2+n)+}$

In  $\text{CHCl}_3$ ; externer Standard 85%ige  $\text{H}_3\text{FO}_4$

L (Komplex)	$\delta$	$J$
Cl (Ia)	—15	2400
Br (Ib)	—13	2380
J (Ic)	—8	2360
CO (IIa)	—21	1950
$\text{PEt}_3$ (IIb)	—13 <sup>a</sup> ; —6 <sup>b</sup>	2210; — <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Signal grösserer Intensität, den 4 zu C≡C-Gruppen *cis*-ständigen P-Atomen zugeordnet. <sup>b</sup> Schwaches Signal, den 2 zu C≡C-Gruppen *trans*-ständigen P-Kernen zugeordnet. <sup>c</sup> Zu <sup>b</sup> gehörige  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten waren nicht zu beobachten.

Auch im Hydridokomplex Ie konnte durch dessen  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) die *trans*-Anordnung  $\text{P-Pt(H)-P}$  bewiesen werden. Das Hauptsignal  $\delta(\text{H-Pt}) -6.6$  ppm (ext. Standard TMS) und seine beiden  $^{195}\text{Pt-Satelliten}$  ( $J(\text{H-Pt})$  720 Hz) sind durch Kopplung mit 2 äquivalenten P-Kernen in je 1 Triplet ( $^2J(\text{H-Pt-P})$  17 Hz), insgesamt 9 Linien, aufgespalten. Bei *cis*-ständigen Phosphinliganden wären durch Kopplung mit 2 nichtäquivalenten P-Kernen 3 Quartetts, also insgesamt 12 Linien, zu erwarten gewesen.

Alle Komplexe zeigen im IR- und Raman-Spektrum starke und, soweit sie nicht von anderen Absorptionsbanden überlagert sind, scharfe  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen, deren Lage von der Art des *trans*-ständigen Liganden L abhängig ist (Tabelle 2).

Der Gang der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Wellenzahlen der Alkalisalze monofunktioneller Alkine [14] sowie des *o*- und *p*-Diäthynylbenzols [15,1] legt die Vermutung nahe, dass das "einsame" Elektronenpaar eines Acetylidions  $-\text{C}\equiv\text{C}|^-$  ein bezüglich dieser Dreifachbindung schwach antibindendes Molekülorbital besetzt, wie dies für die CO-Molekel postuliert wurde [16]. Demzufolge verursacht die Beanspruchung dieses Elektronenpaares durch Ausbildung einer  $\text{C}\rightarrow\text{Metall-}\sigma$ -Bindung eine Erhöhung der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenz, und zwar um so stärker, je geringer der diese  $\sigma$ -Bindung schwächere *trans*-Einfluss von L ist. Die relativ kleine  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenz des Hydridokomplexes Ie erklärt sich so zwanglos aus dem wachsenden *trans*-Einfluss innerhalb der Reihe  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J} < \text{H}$  [17,18]. Die im Widerspruch zu dieser Reihe stehende Konstanz der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Werte der Halogenokomplexe Ia–Ic ist wahrscheinlich auf die geringe  $\pi$ -Acidität des Acetylidliganden zurückzuführen, deren, synergetischer Effekt den wachsenden *trans*-Einfluss der Halogenoliganden auf die  $\text{Pt-C-}\sigma$ -Bindung kompensiert. Messungen der integralen Intensität der IR-aktiven  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Banden benzolischer Lösungen von Ia–Ic stützen diese Annahme [19], in Übereinstimmung mit kürzlich an Komplexen des Typs *trans*- $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{X})(\text{PEt}_3)_2]$  erhaltenen Ergebnissen [20].

Der durch Messung der  $\nu(\text{Pt-H})$ -Frequenzen in den Komplexen  $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_3]^+$

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE IR- UND RAMANAKTIVE SCHWINGUNGEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) IN DEN KOMPLEXEN Ia–Ie UND IIa–IIc

In KBr und CsJ; Werte in Lösungen (Benzol, Aceton) praktisch unverändert

L (Komplex)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{Pt-L})$	$\nu(\text{Cl-O})$	bzw.	$\delta(\text{Cl-O})$
Cl (Ia)	2120 IR, Ra	305 <sup>a</sup> IR, Ra	—	—	—
Br (Ib)	2120 IR, Ra	216 Ra	—	—	—
J (Ic)	2120 IR, Ra	146 Ra	—	—	—
NCS (Id)	2100(br); IR, Ra ( $+\nu(\text{NC})$ )	?	—	—	—
H (Ie)	2095 IR	2020 IR 2010(sh)	—	—	—
CO (IIa)	2110(br); IR ( $+\nu(\text{CO})$ )	?	1095(br)	—	620
PEt <sub>3</sub> (IIb)	2115 IR	?	1095(br)	—	620
Pyridin (IIc)	2133 IR	?	1095(br)	—	620

<sup>a</sup> In benzolischer Lösung erscheint auf der langwelligen Seite dieser Bande eine durch  $\nu(\text{Pt}-^{37}\text{Cl})$  verursachte Schulter.

TABELLE 3

$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ -SCHWINGUNG ( $\text{cm}^{-1}$ ) IN KOMPLEXEN DES TYP  $\text{trans}-[\text{PtCl}(\text{L})(\text{PEt}_3)_2]^{(n+1)+}$   
( $n$  = Ionenladung von L)

	L			
	$\text{Cl}^-$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^a$	$\text{PEt}_3$	$\text{H}^-$
$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$	340 [17]	305	295 [10]	269 [17]

$^a \text{R} = \text{trans}-[\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}-\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ .

( $2090 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{trans}-[\text{PtH}(\text{Pyr})(\text{PEt}_3)_2]^+$  ( $2216 \text{ cm}^{-1}$ ) bereits früher festgestellte  $\text{trans}$ -Einfluss  $\text{PEt}_3 > \text{Pyridin}$  [10] kommt auch im gleichlaufenden Gang der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen von IIb und IIc zum Ausdruck.

Betrachtet man Ia näherungsweise als einen Komplex des Typs  $\text{trans}-[\text{PtCl}(\text{L})(\text{PEt}_3)_2]^{(n+1)+}$  ( $n$  = Ionenladung von L), so liefert ein Vergleich seiner Pt-Cl-Streckfrequenz mit denen anderer Komplexe dieses Typs (Tabelle 3) eine Aussage über die relative Grösse des Einflusses des Liganden  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$  ( $\text{R} = \text{trans}-[\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}-\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ ) auf die  $\text{trans}$ -ständige Pt-Cl- $\sigma$ -Bindung. Dieser ist demnach in der Reihe des steigenden  $\text{trans}$ -Einflusses  $\text{Cl} < \text{C}\equiv\text{C}-\text{R} < \text{PEt}_3 < \text{H}$  zwischen Chloro- und Phosphanliganden einzuordnen.

### Experimenteller Teil

Das als Ausgangsprodukt benötigte  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  wird in praktisch quantitativer Ausbeute dadurch erhalten, dass man 10 g des nach Jensen [21] dargestellten getrockneten Isomergemisches unter  $\text{N}_2$  in 120 ml Äther suspendiert, nach Zugabe einiger Tropfen von Triäthylphosphin bis zum Verschwinden der Gelbfärbung (ca. 30 min) rührt und die in Äther praktisch unlösliche  $\text{cis}$ -Verbindung (F.P.  $142-143^\circ\text{C}$ ) abfiltriert und trocknet.  $\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CNa})_2$  wurde wie früher beschrieben [1], dargestellt.

P, S und Halogen wurden nach Aufschluss mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  nach Wurzschmitt [23], Pt nach Aufschluss mit conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Perhydrol, in bekannter Weise quantitativ bestimmt und C-H-Werte durch Halbmikroelementaranalyse ermittelt. Alle Molmassebestimmungen wurden dampfdruckosmetrisch in Benzol durchgeführt.

Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 225 bzw. 337, Ramanspektren mit einem Laser-Ramangerät Cary 82 (Krypton Laser Modell 165 der Firma Spectra Physics) an kapillaren Proben aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden bei 60 MHz, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei 24.29 MHz mit dem Gerät Varian, Typ HA 60 JL registriert, das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von IIa auch mit einem 60 MHz Spektrometer der Bruker-Physik AG nach dem "Impuls-Fourier-Transform"-Verfahren aufgenommen.

$\text{trans}-[(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Pt}-\text{C}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2-\text{Pt}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$  (Ia)

3.5 g (6.97 mMol)  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  werden in ca. 300 ml siedendem Ammoniak gelöst, man kühlt die klare Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  und gibt nun im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom hierzu 630 mg (3.7 mMol) festes  $\text{p}$ -Phenylendinatriumdiacetylid

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CNa})_2$  zu. Anschliessend wird das Gemisch unter ständigem Rühren etwa 1 h auf Siedetemperatur (ca.  $-34^\circ\text{C}$ ) gehalten und dann das fl.  $\text{NH}_3$  verdampft. Der 30 min im Vakuum getrocknete Rückstand wird 3 mal mit je 50 ml Benzol extrahiert, man filtriert vom sandfarbenen  $[\text{Pt}(\text{C}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_3)_2]_x$  ab und verdampft die vereinigten Filtrate zur Trockenheit. Der eingedampfte Extrakt wird aus 50 ml Athanol umkristallisiert und Ia in gelben, perlmuttartig glänzenden Plättchen erhalten (F.p.  $199\text{--}201^\circ\text{C}$ ). Ausbeute 2.7 g (78%). Gef.: C, 38.7; H, 6.7; Cl, 6.7; P, 12.0; Pt, 36.5; Mol.-Gew., 1080.  $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Pt}_2$  ber.: C, 38.60; H, 6.10; Cl, 6.70; P, 11.71; Pt, 36.90%; Mol.-Gew., 1058.

*trans-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Br)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(Br)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Ib)*

Eine Lösung von 2.2 g (2.1 mMol) von Ia und 3.6 g (41.5 mMol LiBr in 65 ml Aceton wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand 3 mal mit je 10 ml Wasser gewaschen, getrocknet und Ib nach Umkristallisieren aus 85 ml Aceton in gelben, perlmuttglänzenden Plättchen erhalten (F.p.  $215\text{--}216^\circ\text{C}$ ). Ausbeute 1.6 g (65%). Gef.: C, 35.7; H, 5.9; Br, 13.6; P, 11.2; Pt, 33.9; Mol.-Gew., 1100.  $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{P}_4\text{Pt}_2$  ber.: C, 35.60; H, 5.62; Br, 13.94; P, 10.80; Pt, 34.04%; Mol.-Gew., 1147.

*trans-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(J)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(J)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Ic)*

Eine 2 h unter Rückfluss erhitzte Lösung von 2.1 g Ia (2.0 mMol) und 1.0 g (7.5 mMol) LiJ in 60 ml Aceton wird wie Ib weiterbehandelt. Nach Umkristallisieren aus 190 ml Aceton wird Ic in gelben, kompakten Kristallen erhalten (F.p.  $226\text{--}228^\circ\text{C}$ , Zers.). Ausbeute, 2.0 g (80%). Gef.: C, 32.7; H, 5.8; J, 21.2; P, 10.3; Pt, 31.2; Mol.-Gew., 1190.  $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{J}_2\text{P}_4\text{Pt}_2$  ber.: C, 32.91; H, 5.20; J, 20.45; P, 9.99; Pt, 31.46%; Mol.-Gew., 1241.

*trans-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(SCN)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(NCS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Id)*

Zur Darstellung aus 2.0 g Ia (1.9 mMol) und 0.8 g KSCN (8.2 mMol) verfährt man analog Ic. Nach Umkristallisieren aus Aceton erhält man Id als gelbe Nadeln (Zers.  $>232^\circ\text{C}$ ). Ausbeute 1.6 g (80%). Gef.: C, 39.2; H, 5.8; P, 11.1; Pt, 35.4; S, 5.8%; Mol.-Gew., 1092.  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2$  ber.: C, 39.19; H, 5.84; P, 11.23; Pt, 35.39; S, 5.81%; Mol.-Gew., 1103.]

*trans-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(H)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(H)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Ie)*

Ein Gemisch von 1.37 g Ia (1.3 mMol) und 0.15 g  $\text{NaBH}_4$  (3.9 mMol) wird 1 h bei Raumtemperatur in 70 ml (t-Butyl)amin gerührt, wobei der Komplex in Lösung geht und  $\text{NaCl}$  ausfällt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand 3 mal mit je 10 ml Wasser gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet, in 50 ml Benzol gelöst, filtriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgedampft. Da die Substanz hartnäckig Lösungsmittelreste zurückhält, wird erneut in 50 ml (t-Butyl)amin gelöst, notfalls filtriert und erneut zur Trockenheit verdampft. Nach 3 maligem Waschen mit je 10 ml Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man Ie als dunkelgelbes Pulver (Zers.  $>98^\circ\text{C}$ ). Ausbeute 1.25 g (praktisch quantitativ). Gef.: C, 41.5; H, 7.0; P, 12.6; Pt, 39.3; Mol.-Gew., 997.  $\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{P}_4\text{Pt}_2$  ber.: C, 41.28; H, 6.72; P, 12.52; Pt, 39.47%. Mol.-Gew., 989.

*trans-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (IIa)*

In eine Lösung eines Gemisches von 2.0 g Ia (1.9 mMol) und 0.6 g  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(4.3 mMol) in 175 ml Aceton wird 2 h lang CO geleitet und dann zur Trockenheit verdampft. Nach 3maligem Waschen mit je 10 ml Wasser wird im Vakuumexsikkator getrocknet und dann 3 mal mit je 10 ml Benzol extrahiert. Der extrahierte Rückstand wird in 20 ml Aceton gelöst, mit 30 ml Äther gefällt und die filtrierte Fällung mit 10 ml eines Gemisches von 2 Teilen Aceton + 3 Teilen Äther gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisieren aus 5 ml CH<sub>3</sub>OH erhält man IIa als dunkelgelbe bis rotbraune Kristalle (Zers. >208°C). Ausbeute 0.2 g (9%). Gef.: C, 34.6; H, 5.1; P, 10.2; Pt, 31.2; C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>10</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> ber.: C, 34.82; H, 5.19; P, 9.98; Pt, 31.42%.

*trans-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (IIb)*

Die Lösung von 2.1 g Ia (2.0 mMol) und 635 mg NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (4.5 mMol) in 180 ml Aceton wird im N<sub>2</sub>-Gegenstrom mit 530 mg Triäthylphosphin (4.5 mMol) versetzt. Zur Vervollständigung der sofort einsetzenden Fällung von NaCl wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat mit 270 ml Äther gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wird nach Filtration im Luftstrom vom Äther befreit und 3 mal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum exsikkator und Umkristallisieren aus 20 ml CH<sub>3</sub>OH wird IIb in grossen gelben Kristallen erhalten (Zers. >215°C). Ausbeute 2.4 g (85%). Gef.: C, 39.1; H, 6.8; P, 13.3; Pt, 27.3. C<sub>46</sub>H<sub>94</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P<sub>6</sub>Pt<sub>2</sub> ber.: C, 38.84; H, 6.66; P, 13.06; Pt, 27.45%.

*trans-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Pyr)Pt—C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>—Pt(Pyr)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (IIc)*

Eine Lösung von 0.53 g Ia (0.5 mMol) und 0.93 g NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (6.6 mMol) in 50 ml Aceton wird mit 0.2 ml Pyridin (3.8 mMol) versetzt. Zur Vervollständigung der Fällung von NaCl wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und mindestens 12 h stehengelassen. Der inzwischen auskristallisierte Pyridinokomplex wird durch 3maliges Waschen mit je 10 ml Wasser vom NaCl befreit und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das bereits analysenreine IIc kann noch aus 120 ml CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert und dann in kompakten, dunkelgelben Kristallen erhalten werden (Zers. >254°C). Ausbeute 0.6 g (90%). Gef.: C, 39.4; H, 5.5; P, 9.6; Pt, 28.8%. C<sub>44</sub>H<sub>74</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> ber.: C, 39.31; H, 5.54; P, 9.22; Pt, 29.05%.

## Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") mit Personal- und Sachmitteln unterstützt.

## Literatur

- 1 R. Nast und J. Moritz, Chem. Ber., 107 (1974) 2822.
- 2 A.A. Grünberg, Z.A. Razumova und A.D. Troickaja, Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Chim., (1946) 253; ref. in: Gmelins Hb. der anorg. Chemie, 8. Aufl., Bd. Platin, Teil D, Verlag Chemie, Weinheim, 1957), S. 347.
- 3 J. Chatt und B.L. Shaw, J. Chem. Soc., (1959) 4020.
- 4 G.W. Parshall, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 704.
- 5 M.I. Bruce, D.A. Harbourne, F. Waugh und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1968) 356.
- 6 I. Collamati und A. Furlani, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 457.
- 7 T.G. Appleton, H.C. Clark und R.J. Puddephatt, Inorg. Chem., 11 (1972) 2074.
- 8 C.J. Cardin, D.J. Cardin und M.F. Lappert, J. Organometal. Chem., 60 (1973) C70.
- 9 S. Ahrland, J. Chatt und N.R. Davies, Quart. Rev., 12 (1958) 256.
- 10 M.J. Church und M.J. Mays, J. Chem. Soc. A, (1968) 3074.

- 11 U. Behrens, K. Hoffmann, J. Kopf und J. Moritz, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 91.
- 12 S.S. Zumdahl und R.S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6669.
- 13 A. Pidcock, R.E. Richards und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A.* (1966) 1707.
- 14 R. Nast und J. Gremm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 325 (1963) 62.
- 15 R. Nast, G. Walleinwein und M. Ohlinger, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 435.
- 16 C.J. Ballhausen und H.B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin Inc., New York, 1964.
- 17 D.M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt und A.D. Westland, *J. Chem. Soc.*, (1964) 734.
- 18 J. Powell und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3879.
- 19 J. Moritz, *Dissertation, Universität Hamburg*, 1973.
- 20 R. Schlodder, S. Vogler und W. Beck, *Z. Naturforsch. B.* 27 (1972) 463.
- 21 K.A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 229 (1936) 225.
- 22 R. Nast und K. Fock, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 455.
- 23 B. Wurzschnitt und W. Zimmerman, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 1 (1950) 485.