

Preliminary communication

ELEMENTORGANISCHE AMIN/IMIN-VERBINDUNGEN

XXI*. EINBAU DER BENZONITRIL-LIGANDEN DES $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ IN EINEN PHOSPHOR—STICKSTOFF-CHELATRING

O.J. SCHERER** und A. NAHRSTEDT

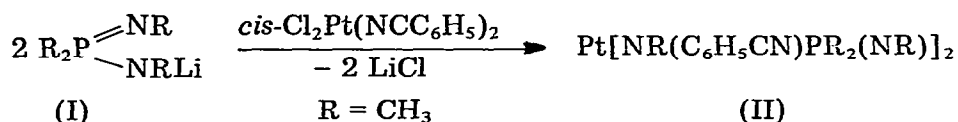
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, D-675 Kaiserslautern (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. November 1978)

Summary

By treatment of $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ with 2 mol of $\text{R}_2\text{P}(\text{NR})\text{NRLi}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, a mixture of *cis* and *trans* isomers of the new six-membered phosphorus—nitrogen chelate ring system $\text{Pt}[\text{NR}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{PR}_2(\text{NR})]_2$ (II, $\text{R} = \text{CH}_3$) is obtained. II is formed by insertion of the benzonitrile ligands at the platinum atom of the starting material into the PN bond of the phosphorus—nitrogen ylide ligand.

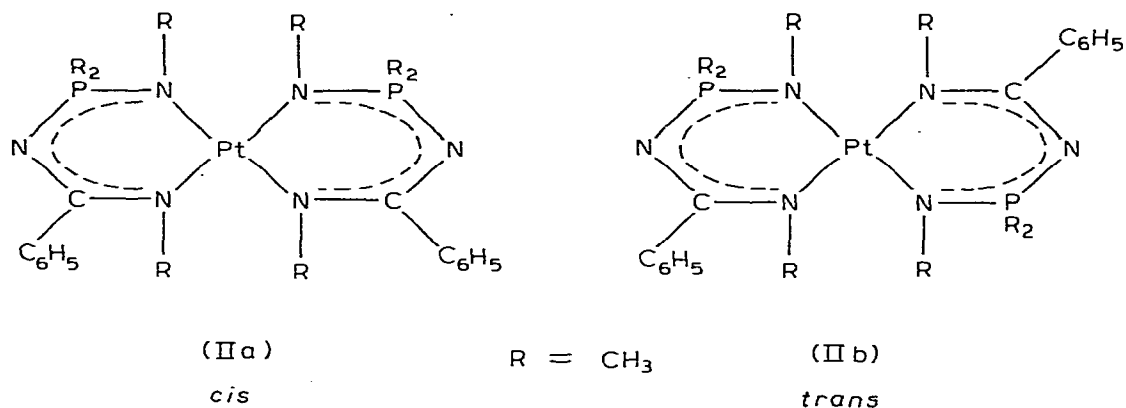
In der Chemie des Platins stellen Benzonitril-Komplexe wertvolle Synthese-Ausgangsmaterialien dar [2]. Vielfach laufen die Reaktionen derart ab, dass der Benzonitril-Ligand durch einen anderen verdrängt wird [2]. Es sind aber auch Beispiele bekannt, bei denen eine Addition am Nitril-Liganden unter Umwandlung in einen Imino-Liganden erfolgt [2]. Wir fanden jetzt, dass der Benzonitril-Ligand auch derart reagieren kann, dass er in die PN-Bindung eines Phosphor—Stickstoff-Ylids unter Bildung des neuen Sechsring-Chelatring-Systems II eingeschoben wird.



II fällt dabei als ein *cis/trans*-Isomerengemisch an, für das folgende Grenzstrukturen vorgeschlagen werden:

*XX. Mitteilung, siehe Lit. 1.

**Korrespondenzadresse.



Das *cis/trans*-Isomerenverhältnis kann je nach Versuchsbedingungen zwischen 60/40 und 80/20% schwanken. Während die Abtrennung des Hauptisomeren IIa gelingt, konnte IIb bislang nur NMR-spektroskopisch im Gemisch mit IIa charakterisiert werden.

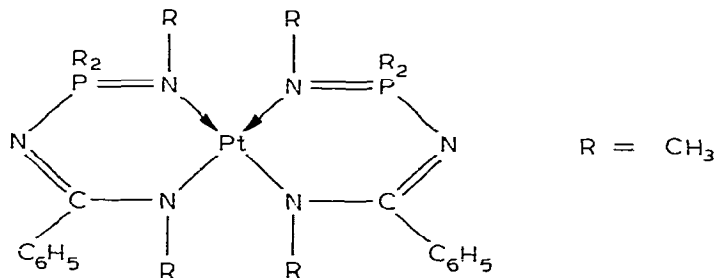
TABELLE 1

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER ISOMEREN IIa UND IIb

	¹ H-NMR ^a						³¹ P-NMR ^b		
	$\delta(\text{CH}_3\text{P})$	$^2J(\text{PH})$	$\delta(\text{CH}_3\text{N}(\text{P}))$	$^3J(\text{PH})$	$^3J(\text{PtH})$	$\delta(\text{CH}_3\text{N}(\text{C}))$	$^3J(\text{PtH})$	δ	$^3J(\text{PtP})$
IIa	1.57(d)	12.6	2.62(d) ^d	17.7	40.0	2.83(s) ^d	31.0	29.8(s) ^d	88.0
IIb ^c	1.61(d)	12.8	2.51(d) ^d	17.7	40.5	2.90(s) ^d	30.3	32.3(s) ^d	ca. 91

^a90 MHz; ca. 10-proz. Lösung in CH₂Cl₂, TMS intern. ^bCa. 30-proz. Lösung in CH₂Cl₂, 85% H₃PO₄ ext. Tieffeldverschiebung in beiden Fällen (¹H, ³¹P) positives Vorzeichen; δ (ppm), J(Hz, auf die Problematik des Vorzeichens wird nicht eingegangen). ^cGemessen als Isomerenmischung. ^dFlankiert von einem Dublett, das durch Kopplung mit dem Isotop ¹⁹⁵Pt (ca. 33%) herrührt.

Die Isomeren IIa und IIb unterscheiden sich nur geringfügig in ihren NMR-Daten. In beiden Fällen beobachtet man keine Kopplung des Phosphors mit der um zwei Bindungen weiter entfernten NCH₃-Gruppe. Inwieweit der Unterschied bei der $^3J(\text{PtH})$ -Kopplungskonstante (z.B. 9 Hz bei IIa) einerseits als Hinweis dafür angesehen werden darf, dass für die Struktur in Lösung von



(II a')

den weiteren denkbaren Grenzstrukturen der von Iia' das entscheidende Gewicht zukommt (analoges würde für Iib' gelten), kann nicht zweifelsfrei entschieden werden, da andererseits die $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante bei beiden Isomeren identisch ist, obwohl bei Iia' der Amido-Ligand *trans* zum Imino-Liganden gebunden ist (bei Iia und Iib handelt es sich um ein weiteres Beispiel der sehr seltenen Tetrakis(amido-Platin(II))-Komplexe [3]).

Die geringfügige Differenz für die beiden $^3J(\text{PtH})$ -Kopplungskonstanten-Paare weist auf keinen allzugrossen Unterschied des *trans*-Effektes der Chelatligandenteile $\text{CH}_3\text{N}(\text{P})$ und $\text{CH}_3\text{N}(\text{C})$ hin.

Iia bildet ein hellgelbes, luftempfindliches Kristallpulver, das in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Acetonitril gut, in Benzol und Toluol schlecht und in Ether und Pentan unlöslich ist. Deutlich besser löslich ist dagegen Iib (siehe Benzol-Extraktion im Versuchsteil), das eine braun-rote Farbe (wahrscheinlich wird hier aber der Farbton durch geringe Mengen vorhandener Verunreinigungen verfälscht) aufweist. Beide Kriterien (Löslichkeit, Farbe) [4] können, trotz berechtigter Vorbehalte, als Stütze für die Richtigkeit der vorgeschlagenen Isomerenzuordnung angesehen werden.

Experimentelles

Chelatkomplexe Iia und Iib: 0.6 g (5.0 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{NCH}_3)\text{NCH}_3\text{H}$ [5] in 50 ml Toluol werden bei Raumtemperatur unter N_2 -Schutzgasatmosphäre mit 5.0 mMol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ /Hexan-Lösung metalliert und 3 Stdn. auf 60°C erwärmt, wobei das schlecht lösliche Lithiumamid-Derivat ausfällt. Zu dieser Suspension tropft man bei 80°C innerhalb von 2 Stdn. eine Suspension von 1.18 g (2.5 mMol) *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ [2a, 6] in 250 ml Toluol; dabei ändert sich die Farbe der Mischung von hellgelb nach dunkelorange. Anschliessend wird 15 Stdn. bei 70°C weitergerührt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet, in 25 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und zentrifugiert. Der feste Rückstand (hauptsächlich LiCl) wurde nochmals mit 25 ml CH_2Cl_2 versetzt und zentrifugiert. Die vereinigten Lösungen werden im Ölpumpenvakuum vom CH_2Cl_2 befreit, dann trocknet man den orangeroten festen Rückstand mehrere Stdn. im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur. Rohausbeute 1.41 g (88% d.Th.). Das Produkt enthält neben geringen Mengen an Verunreinigungen Iia und Iib im Verhältnis von ca. 70/30%. Dieses Isomerengemisch wird im Soxhlet extrahiert (7 mal je 35 ml Benzol). Soxhlet-Rückstand (mehrere Stdn. im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet): 0.46 g (28% d.Th.) reines Iia. Schmp. 190°C (Zers.). Löslichkeit (siehe allgemeiner Teil). Massenspektrum (70 eV): m/e 639 (5% M^+), 104 und 92 (100) und weitere Bruchstücke. (Gef.: C, 40.46; H, 5.20; N, 12.80; Molmasse 648, osmometr. in CH_2Cl_2 . $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{P}_2\text{Pt}$ ber.: C, 41.31; H, 5.32; N, 13.12%; Molmasse 639.6). Die benzolische Soxhlet-Lösung ergibt nach Abziehen des Benzols im Ölpumpenvakuum und mehrstündigem Trocknen bei Raumtemperatur 0.95 g eines braunroten Feststoffs, der neben geringen Mengen an Verunreinigungen Iia und Iib im Verhältnis von ca. 55/45% enthält. Versuche, das Isomerengemisch durch Säulenchromatographie zu trennen, verliefen bislang nicht im gewünschten Sinne. Mehrstündiges Erwärmen des Isomerengemisches auf ca. 110°C (Toluol) erhöht nicht den Anteil eines Isomeren, sondern nur den der Zersetzungsprodukte.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa, Hanau, danken wir für die grosszügige Unterstützung.

Literatur

- 1 O.J. Scherer, G. Schnabl und Th. Lenhard, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) F.R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers Ltd., London, 1973; (b) U. Belluco, *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*, Academic Press, London, 1974.
- 3 Z.B.: R. Mason, K.M. Thomas, A.R. Galbraith, B.L. Shaw und C.M. Elson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 297.
- 4 Z.B.: G. Booth, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 6 (1964) 1.
- 5 O.J. Scherer und G. Schnabl, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) L38; O.J. Scherer, G. Schnabl und Th. Lenhard, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 6 M.S. Kharasch, R.C. Seyler und F.R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 882.