

PHOTOCHEMISCH INDUZIERTE OXIDATIVE ADDITION VON DICHLORMETHAN AN EINEN PLATIN(0)-KOMPLEX

O.J. SCHERER* und H. JUNGSMANN

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Paul-Ehrlich-Strasse, D-6750
 Kaiserslautern (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. September 1980)

Summary

Photoinduced oxidative addition of the solvent CH_2Cl_2 to $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ with formation of *cis/trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{Cl})$ and *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ is observed over several days at ambient temperature. In the presence of the double ylide $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NP}(=\text{NSiR}_3)_2$, $\text{R} = \text{CH}_3$, this reaction occurs even in the dark. Sunlight or irradiation with a 500 W lamp increases, whereas addition of duroquinone decreases, the rate of this addition reaction. This indicates that, at least in the presence of natural light (wavelength > 290 nm), the formation of free radicals is involved.

Zusammenfassung

Am Tageslicht oder im Dunkeln in Gegenwart des Doppel-Ylids $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NP}(=\text{NSiR}_3)_2$, $\text{R} = \text{CH}_3$, wird das Lösungsmittel CH_2Cl_2 innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur oxidativ an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ unter Bildung von *cis/trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{Cl})$ und *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ addiert. Sonnenlicht oder Bestrahlung mit einer 500 W-Lampe beschleunigt, der gleichzeitige Zusatz von Durochinon verlangsamt diese Additions-Reaktion; ein Hinweis, dass sie zumindest in Gegenwart von natürlichem Licht (Wellenlänge > 290 nm) unter Bildung freier Radikale abläuft.

Einleitung

In der Chemie der nullwertigen Metallkomplexe [1] nimmt das Kapitel der oxidativen Addition eine Schlüsselstellung ein. Mehrere Übersichtsartikel [2] widmen sich ausschliesslich oder teilweise den mechanistischen Aspekten dieser Reaktion. Bei der Umsetzung von Platin(0)-Komplexen mit Halogen-Derivaten des Methans soll sich z.B. aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und CCl_4 ein Gemisch aus *cis/trans*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{CCl}_3)$ bilden, CHCl_3 ergibt dagegen *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ [3]. Das System $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4/\text{CCl}_4/60^\circ\text{C}$ stellt einen Initiator für die radikalische Polymeri-

TABELLE 1

NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN *cis*-(Ph₃P)₂PtCl(CH₂Cl) (IIa) UND *trans*-(Ph₃P)₂PtCl(CH₂Cl) (IIb)

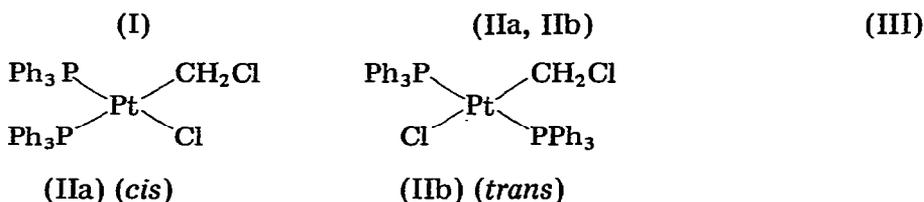
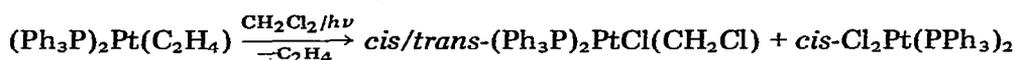
	¹ H-NMR ^a δ(CH ₂) (ppm)	¹³ C{ ¹ H}-NMR ^a δ(CH ₂) (ppm)	³¹ P{ ¹ H}-NMR ^b δ (ppm)	¹⁹⁵ Pt{ ¹ H}-NMR ^c δ (ppm)
IIa (<i>cis</i>) ^d	3,46 (dd) 2J(PtH) 44,9 3J(PPH) 2,0 (<i>cis</i>) 7,0 (<i>trans</i>)	43,0 (dd) 1J(PtC) 660 2J(PPtC) 5,5 (<i>cis</i>) 118,0 (<i>trans</i>)	19,2 (d) 1J(PtP) 4463 Cl (<i>trans</i>) 20,6 (d) 1J(PtP) 1696 CH ₂ Cl (<i>trans</i>)	-40,0; ± 21,399144 Hz 1J(PtP) 4462 Cl (<i>trans</i>) 1J(PtP) 1697 CH ₂ Cl (<i>trans</i>)
IIb ^d (<i>trans</i>)	2,97 (t) 2J(PtH) 54,6 3J(PPH) 9,0	26,8 (t) 1J(PtC) 873 2J(PPtC) 5,6	27,4 (s) 1J(PtP) 3151	36,0; ± 21,400767 Hz 1J(PtP) 3153

^a In CD₂Cl₂ (20°C, TMS int.), ^b In CD₂Cl₂ (20°C, 85% H₃PO₄ ext.), ^c In CD₂Cl₂ (24°C, ± 21,4 MHz), ^d Die Messungen wurden an einem *cis/trans*-Gemisch von ca. 60% IIb und 40% IIa durchgeführt (ausgenommen ¹³C bei IIa; hier bestand das Gemisch aus ca. 75% IIa und 25% IIb). Kopplungskonstanten in Hz; die Problematik des Vorzeichens ist unberücksichtigt. Tieffeldverschiebung relativ zum Standard = positives Vorzeichen.

sation bestimmter Vinylmonomere dar [4]. Whitesides et al. [5] erhielten bei der Umsetzung des Platin-Metallacyclopentan-Derivates $L_2Pt(CH_2)_nCH_2$ ($L = n-Bu_3P$, $n = 3$) mit CH_2Cl_2 bei $120^\circ C$ das NMR-spektroskopisch charakterisierte Gemisch aus *trans*- $L_2PtCl(CH_2Cl)$, *cis/trans*- Cl_2PtL_2 und *trans*- $L_2PtCl(CH_3)$. Welche wichtige Rolle das Lösungsmittel bei derartigen Reaktionen spielt, zeigt sich am unterschiedlichen *cis/trans*-Verhältnis von $(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN)$ (dargestellt durch oxidative Addition von $ClCH_2CN$ an $Pt(PPh_3)_4$) in den verschiedenen Lösungsmitteln [6]. Die oxidative Addition von CH_3Br und CH_3I ist ausführlich untersucht [1,2].

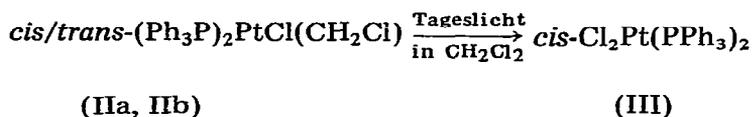
Ergebnisse

Umsetzungen des in der Platin-Chemie vielfach verwendeten Ausgangsmaterials $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$ (I) werden auch in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Wir fanden nun, dass sich CH_2Cl_2 am Tageslicht oder im Dunkeln in Gegenwart des Doppel-Ylids $(R_3Si)_2NP(=NSiR_3)_2$, $R = CH_3$, bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage oxidativ an I unter Bildung von *cis/trans*- $(Ph_3P)_2PtCl(CH_2Cl)$ (IIa, IIb) und *cis*- $Cl_2Pt(PPh_3)_2$ (III) addiert:



IIa und IIb bilden farblose Kristalle, deren NMR-spektroskopische Daten Tabelle 1 entnommen werden können [12].

Während IIb in reiner Form abgetrennt werden kann, ist IIa bislang nur im Gemisch mit IIb und unterschiedlichen Mengen an III erhältlich (beste Anreicherung ca. 75% IIa). In Substanz können IIa und IIb wochenlang bei Raumtemperatur unzersetzt am Tageslicht aufbewahrt werden. In Lösung erfolgt bei dieser Temperatur unter der Einwirkung von Tageslicht unterschiedlich schneller Zerfall zu III:



So zerfällt reines *trans*-IIb unter obigen Bedingungen in CH_2Cl_2 -Lösung innerhalb von 14 Tagen quantitativ zu *cis*-III. Im Dunkeln ist es sowohl in CH_2Cl_2 , als auch in benzolischer Lösung mindestens 14 Tage stabil. Angereichertes *cis*-IIa (IIa/IIb \sim 75/25%) zerfällt in CH_2Cl_2 -Lösung (Raumtemperatur, Tageslicht) etwas schneller als reines *trans*-IIb zu *cis*-III (wegen der extrem geringen Löslichkeit von *cis*-IIa in Benzol scheidet hier dieses Vergleichsexperiment aus). Erwärmt man angereichertes *cis*-IIa im Dunkeln mehrere Stunden in CH_2Cl_2 unter Rückfluss,

dann beobachtet man eine deutliche Anreicherung des *trans*-Isomeren IIb ohne zusätzliche Bildung von *cis*-III. Bestrahlt man reines *trans*-IIb in CH_2Cl_2 mit einer 500 W-Lampe (vgl. Experimentelles) 4 h, dann entsteht bereits innerhalb dieses Zeitraumes ca. 20% *cis*-III. Der Zusatz von Durochinon hat keinen ^{31}P -NMR-spektroskopisch messbaren Einfluss. In welcher Form das in der voranstehenden Gleichung fehlende " CH_2 " vorliegt, konnte bislang noch nicht geklärt werden.

Einfluss des Lichtes [13]

Die für das Studium der Einwirkung von Licht auf die Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (I) mit dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 angewandten Versuchsbedingungen können Tabelle 2 entnommen werden.

Die Reaktion von I mit dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 läuft umso schneller ab, je heller das Tageslicht ist. Sonnenlicht sowie Bestrahlung mit einer 500 W-Lampe (siehe Tab. 2) beschleunigt, der Zusatz von Durochinon verlangsamt diese Umsetzung deutlich, obwohl letzteres mit I den in der Literatur beschriebenen Platin(0)-Durochinon-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ [7] bilden könnte. Es hat sich gezeigt, dass sowohl unter den von Cenini et al. [7] gewählten Versuchsbedingungen als auch bei der Stöchiometrie Platin(0)-Komplex/Durochinon 2/1 immer Komplex IV der stöchiometrischen Zusammensetzung 1/1 entsteht (leicht durch Integration des ^1H -NMR-Spektrums feststellbar).

IV weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (20°C , CH_2Cl_2 -Lösung, 85% H_3PO_4 ext.) ein Signal bei 24.3(s) ppm auf ($^1J(\text{PtP})$ 3877 Hz).

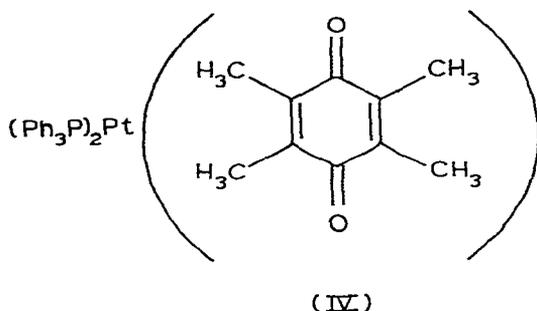
Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, erfolgt im Dunkeln bei Raumtemperatur keine oxidative Addition des Lösungsmittels CH_2Cl_2 an das $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (I). Erwäh-

TABELLE 2

EINFLUSS VON LICHT AUF DIE PRODUKTVERTEILUNG BEI DER REAKTION VON $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (I) MIT DEM LÖSUNGSMITTEL CH_2Cl_2 (Raumtemperatur)

Lichtquelle	Reaktionszeit	Umsatz (%) ^b	^{31}P -NMR-spektroskopisch ermitteltes prozentuales Verhältnis ^a			
			IIa	IIb	III	Zusätzliche Produkte (^{31}P -NMR)
Tageslicht ^c	3–8 d [d]	100	25	50	25	mehrere ohne Pt–P-Kopplung
Sonnenlicht ^e	3 h	100	35	60	5	keine
Bestrahlung mit einer 500 W-Lampe ^f						
(a) ohne Durochinonzusatz	1 h	60	60	40	0	keine
	2 h	100	37	60	3	keine
(b) mit Durochinonzusatz (ca. 5 Mol%)	1 h	10	0	0	0	mehrere ohne Pt–P-Kopplung
Lichtausschluss	14 d	0	0	0	0	keine

^a Ca. 5-proz. CH_2Cl_2 -Lösung, NMR-Rohr (Argon-Schutzgasatmosphäre). ^b Bezieht sich auf verbrauchtes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (I). ^c Das durch die Doppelglasscheiben der Fenster einfallende Tageslicht. ^d Sie ist abhängig von der "Qualität des Tageslichtes" (nicht, schwach oder stark bewölkt). ^e Das durch die Doppelglasscheiben der Fenster einfallende Sonnenlicht. ^f Philips, Argaphoto BM (PF 318 E/49). Sämtliche Prozent- und Zeitangaben sind ungefähre Werte.



nenswert ist weiterhin die Tatsache, dass bei keinem der durchgeführten Experimente (auch nicht bei Zusatz einer Base) ^{31}P -NMR-spektroskopisch ein Hinweis auf die Bildung von *cis/trans*-(Ph_3P) $_2\text{PtH}(\text{Cl})$ erhalten wurde.

Bestrahlt man (Ph_3P) $_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (I) in CH_2Cl_2 (Raumtemperatur) mit UV-Licht (254 nm), dann beobachtet man eine völlig andere Reaktion. Die gebildete Platin(II)-Verbindung enthält neben einer Äthylgruppe (entstanden durch Einschub von C_2H_4 in eine Pt—H-Bindung) eine zweite Pt—C-Bindung, die durch *ortho*-Metallierung entsteht [8].

Einfluss einer zugesetzten Base

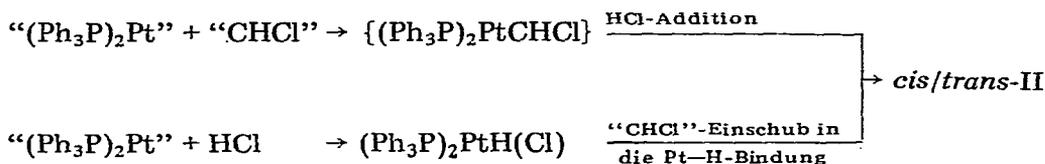
Als Basenzusatz (Stöchiometrie: I/Base 1/2, im Falle des Doppel-Ylids 1/1) für die ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgte Reaktion des (Ph_3P) $_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (I) mit dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 (Raumtemperatur) wurden folgende Verbindungen verwendet: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NC}_3\text{H}_7$ -i und das Doppel-Ylid $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NP}(=\text{NSiR}_3)_2$, $\text{R} = \text{CH}_3$. Dabei hat sich gezeigt, dass die Reaktion am Tageslicht in bezug auf die Endprodukte IIa, IIb und III so abläuft, wie voranstehend ohne Basenzusatz beschrieben. Zugesetztes Doppel-Ylid ergibt dabei den geringsten Anteil an *cis*-III. Das Verhältnis IIa/IIb entspricht ungefähr dem ohne Basenzusatz (Tab. 2). Im Dunkeln beobachtet man bei Raumtemperatur nach 14 Tagen nur beim Doppel-Ylid die teilweise Bildung von II und III aus I und dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 . Neben unumgesetztem Ausgangsprodukt I (ca. 40%) und mehreren Nebenprodukten (die keine Pt—P-Kopplung aufweisen) entstehen ca. 20% IIa, IIb und III im Verhältnis IIa/IIb/III ca. 34/62/4.

Mechanistische Aspekte

Die Tatsache, dass der Zusatz von Durochinon eine oxidative Additions-Reaktion deutlich verlangsamt, wird in der Literatur [9] als Hinweis für einen Radikal-Ketten-Mechanismus angesehen. Da bei keinem der hier beschriebenen Experimente *cis*- oder *trans*-(Ph_3P) $_2\text{PtH}(\text{Cl})$ nachgewiesen werden konnte, wäre auch die Bildung der Radikalpaare $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}]^+\text{CH}_2\text{Cl}^-$ und/oder $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCH}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ denkbar, die ihrerseits in einer schnellen Folgereaktion die fast ausschliesslich isolierten Verbindungen *cis/trans*-(Ph_3P) $_2\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{Cl})$ (II) ergeben (vgl. dazu Tab. 2 und Experimentelles).

Für die Entstehung von *cis/trans*-(Ph_3P) $_2\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{Cl})$ (II) beim Stehenlassen

von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (I) in CH_2Cl_2 (Raumtemperatur, im Dunkeln) in Gegenwart des Doppel-Ylids $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NP}(=\text{NSiR}_3)_2$, $\text{R} = \text{CH}_3$, wäre folgender Reaktionsablauf eine mechanistische Alternative: Durch Zusatz des Doppel-Ylids bilden sich aus CH_2Cl_2 "CHCl" und HCl, die ihrerseits mit dem $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ -Teilchen (gebildet aus I) zu *cis/trans*-II weiterreagieren.



Aufgrund der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse könnte bei der Umsetzung des $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (und möglicherweise anderer der oxidativen Addition leicht zugänglicher Metallkomplexe) im vielfach verwendeten Lösungsmittel CH_2Cl_2 die hier beschriebene, photochemisch induzierte oxidative Addition als Konkurrenzreaktion dann eintreten, wenn die gewünschte Reaktion am Tageslicht und bei Raumtemperatur selbst langsam abläuft.

Experimentelles

Alle Versuche wurden in Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. CH_2Cl_2 wurde wie folgt gereinigt, getrocknet und aufbewahrt: 4–5 h unter Rückfluss über P_4O_{10} ; anschliessend Destillation (unter N_2). Kurzzeitiges Aufbewahren über Molsieb, das vorher ausgeheizt, mehrmals evakuiert und mit Ar wieder belüftet wird. Sämtliche im NMR-Rohr durchgeführten Experimente (ca. 5-proz. Lösung von I in CH_2Cl_2) am natürlichen Licht wurden derart gemacht, dass das gut verschlossene Röhrchen in ein Becherglas gestellt und dieses dem durch die Fensterscheiben einfallenden Tages- oder Sonnenlicht ausgesetzt wurde. $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NP}(=\text{NSiR}_3)_2$, $\text{R} = \text{CH}_3$, [10].

cis/trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{Cl})$ (IIa, IIb)

390 mg (0.52 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (I) [11], gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , werden 2 h mit einer 500 W-Lampe (detaillierte Angaben: siehe Tab. 2) bestrahlt (die Lösung befindet sich in einem Schlenkrohr mit einem durch Wasser auf ca. 10–12°C gehaltenen Kühlmantel). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit ca. 5 ml n-Heptan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Rohausbeute: 377 mg (ca. 90% eines schwach gelben Gemisches aus IIa, IIb und III). Zur Reinigung wird mit ca. 2 ml CH_3CN gewaschen, wobei 317 mg (ca. 75%) des Gemisches übrig bleiben. Diese werden aus möglichst wenig CH_2Cl_2 bei ca. –80°C umkristallisiert. Das ausgefallene farblose Pulver wird abgefrittet (D4), mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und n-Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute 156 mg (0.194 mmol, 37%) reines *trans*-IIb. Das Filtrat wird eingengt, n-Pentan bis zur vollständigen Fällung zugegeben, abzentrifugiert und getrocknet. Ausbeute 160 mg (ca. 38%) eines Gemisches aus ca. 75% *cis*-IIa, 22% *trans*-IIb und 3% *cis*-III. *trans*-IIb: Schmp. (ab ca. 220°C Zersetzung unter Braunfärbung). Gef.: C, 54.50; H, 4.02; P, 7.67; Cl, 8.72; Molmasse 869, osmometr. in CH_2Cl_2 . $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ber.: C, 55.23; H, 4.01; P, 7.70; Cl, 8.80%; Molmasse 805. NMR-Daten (siehe Tabelle 1).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 L. Malatesta und S. Cenini, *Zerovalent Compounds of Metals*, Academic Press, New York, 1974.
- 2 Z.B.: R.D.W. Kemmitt und M.A.R. Smith, *Inorg. Reaction Mechanisms*, 3 (1974) 451; J.K. Stille und K.S.Y. Lau, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 434; J.A. Osborn in Y. Ishii und M. Tsutsui (Eds.), *Organotransition-Metal Chemistry*, Plenum Publishing Corp., New York, 1975, S. 65; J. Halpern, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 386; J.P. Collmann, *ibid.*, 1 (1968) 136.
- 3 W.J. Bland und R.D.W. Kemmitt, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1278.
- 4 C.H. Bamford, G.C. Eastmond und K. Hayter, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 175.
- 5 G.R. Young und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5802.
- 6 R. Ros, J. Renaud und R. Rowlet, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 133; K. Suzuki, H. Yamamoto und S. Kanie, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 131.
- 7 S. Cenini, E. Ugo und G. La Monica, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 426.
- 8 S. Sostero, O. Traverso, M. Lenarda und M. Graziani, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 259.
- 9 Z.B.: A.V. Kramer, J.A. Labinger, J.S. Bradley und J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7145; Th.L. Hall, M.F. Lappert und P.W. Lednor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 1448.
- 10 O.J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2123; E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 128.
- 11 C.D. Cook und G.S. Jauhal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1464.
- 12 IIB wurde inzwischen zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert: C. Krüger und Y.-H. Tsay, MPI Mülheim, Privatmitteilung.
- 13 Zur Photochemie metallorganischer Verbindungen siehe: G.L. Geoffroy und M.S. Whigton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1980.